



**Universidad**  
Zaragoza



## Proyecto Fin de Carrera

# Hidrogenación Selectiva de Nitroestireno catalizada por Platino: Optimización del catalizador y de la reacción

Autor

Ana Olasolo Alonso

Director y ponente

Prof. Dr. Lioubov Kiwi

Prof. Dr. Javier Herguido

Escuela de Ingeniería y Arquitectura, Universidad de Zaragoza

2013





## Agradecimientos

He trabajado en este proyecto desde el 18 de Febrero hasta el 18 de Agosto del 2013 en el Grupo de Ingeniería de las Reacciones Químicas (GGRC) de la École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL). Deseo agradecer a la profesora Liubov Kiwi la magnífica oportunidad que me ha ofrecido, la cual aprecio enormemente. Así mismo, quiero hacer constar mi agradecimiento al profesor Javier Herguido de la Escuela de Ingeniería y Arquitectura de Zaragoza (EINA) por crear en mí fuertes convicciones y enseñarme como amar Ingeniería Química.

Me gustaría expresar mi gratitud a Artur por ser mi asistente y por su compromiso a lo largo de este proceso de aprendizaje. Sé que no fue fácil pero siempre estuvo ahí para ayudarme, explicarme, aconsejarme y corregirme.

También me gustaría dar las gracias a todos los miembros del GGRC por su amabilidad y ayuda a lo largo de este proyecto de investigación. En particular a:

- Igor por sus explicaciones detalladas desde las primeras etapas del proyecto y sus correcciones finales.
- Fernando por sus brillantes ideas y consejos tanto en el informe como en las presentaciones.
- Daniel por su ayuda incansable con Origin y su dulce sonrisa.
- Charline por transmitirme su experiencia práctica con el reactor
- Oliver, Ivan y Alexandra por ser excelentes compañeros de oficina.

No puedo olvidar el enorme apoyo que incansablemente he recibido por parte de mis padres; sin vuestra preocupación, dedicación y cariño que habéis mostrado día a día, ahora mismo, no podría estar escribiendo estas líneas. Gracias papás. También no me puedo olvidar de mis hermanos y amigos por hacerme constantemente sonreír, por vuestras visitas y muestras de apoyo.

Y muy especialmente, gracias a Hadrien por recordarme que “les meilleurs moments sont inattendus”, que “there is no I can’t” et que “mountains never move”. No tengo palabras para agradecer todo el apoyo que me has mostrado.



## Resumen

En este proyecto, se ha estudiado la modificación de catalizadores de platino con zinc en la hidrogenación de 3-nitroestireno (3-NS) a 3-vinilanilina (3-VA). El control del tamaño de partícula permite ajustar el área superficial específica en la fase activa del catalizador. Por esta razón, fueron empleadas diferentes técnicas de preparación controlantes del tamaño de partícula: 1) síntesis de nanopartículas de Pt preformadas y estabilizadas con poly(N-vinil-2-pirrolidona) (PVP) y su deposición en un soporte de ZnO/SMF (fibras metálicas sinterizadas) con el posterior tratamiento de H<sub>2</sub>, para crear la aleación de PtZn, alcanzando un tamaño medio de partícula de 6.8 nm, a consecuencia de la sinterización durante la etapa de anclaje. 2) Deposición de precursores de Pt y Zn en poliestireno hiper-reticulado (HPS) seguido por una reducción con H<sub>2</sub>, para dar un tamaño medio de partícula de 4.8 nm de acuerdo con el tamaño del poro del soporte. 3) Síntesis directa de nanopartículas de platino soportadas en ZnO mediante intercambio iónico y posterior reducción con H<sub>2</sub>, para obtener un tamaño de partícula de 2.3 nm gracias a la interacción química entre el precursor de platino y la interfase de ZnO.

Todos los sistemas diseñados mostraron ausencia de limitaciones de transferencia de masa y reproducibilidad con notable actividad y selectividad. El mejor resultado fue alcanzado por el catalizador Pt/ZnO preparado por el método de intercambio iónico, con una actividad de 1560 mol<sub>NS</sub> mol<sub>Pt</sub><sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> y una selectividad a 3-VA de 97%. Este último catalizador fue estable en 2 ensayos diferentes. La temperatura de reducción óptima fue 300°C garantizando la formación de la aleación de PtZn siendo una temperatura suficientemente suave para evitar la aglomeración de nanopartículas durante el tratamiento del catalizador.

En el marco de trabajo de la optimización de las condiciones de reacción, el catalizador fue testado trabajando a diferentes temperaturas (40 - 110°C) y presiones (5 - 15 bars). La máxima selectividad a 3-VA (97%) fue alcanzada a 75°C siendo prácticamente insensible a cambios de presión. El incremento en selectividad en el cambio de 40 → 75°C se atribuyó a la supresión de la hidrogenación del doble enlace como resultado de su baja fuerza de adsorción a altas temperaturas, mientras que la caída de la selectividad para T > 75°C fue atribuida a la descomposición de ciertos productos.

El efecto del disolvente también fue estudiado. La selectividad a 3-VA exhibió valores más altos en medios de reacción más polares con la siguiente tendencia: etanol ≈ metanol > acetonitrilo > isopropanol > tetrahidrofurano > tolueno mientras que la mayor actividad fue obtenida utilizando etanol.

Finalmente, se calculó la energía de activación (36 KJ/mol) y los órdenes de reacción respecto del 3-NS y del hidrógeno siendo de primer orden en ambos casos.



## Índice de la Memoria

Capítulo 1. Introducción.....	1
1.1. Hidrogenación selectiva de nitroarenos .....	1
1.2. Producción Selectiva de Vinilnilina .....	3
1.3. Rol de los modificadores .....	3
1.4. Rol del Soporte .....	4
1.5. Rol del disolvente .....	5
1.6. Preparación del Catalizador .....	5
Capítulo 2: Objetivos	7
Capítulo 3: Procedimiento Experimental.....	9
3.1. Preparación y Activación de los Catalizadores.....	9
3.1.1. Pt/ZnO (PVP).....	9
3.1.2. Pt-Zn/HPS .....	10
3.1.3. Pt/ZnO .....	10
3.2. Caracterización del catalizador .....	11
3.3. Reacción Química .....	12
3.3.1. Montaje experimental.....	12
3.3.2. Cálculos.....	13
Capítulo 4. Resultados y discusión.....	15
4.1. Preparación de los catalizadores .....	15
4.1.1. Pt (PVP) /ZnO.....	15
4.1.2. Pt-Zn/HPS .....	15
4.1.3. Pt/ZnO .....	16
4.2. Caracterización de los Catalizadores.....	17
4.2.1. Espectroscopia de Absorción atómica (AAS) .....	17
4.2.2. Reducción a Temperatura Programada (TPR).....	17
4.2.3. Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM) .....	17
4.2.4. Quimisorción de CO.....	19
4.3. Pruebas preliminares .....	20

4.4. Perfil de la reacción: Aspectos mecanísticos .....	21
4.5. Optimización del catalizador .....	22
4.5.1. Test de estabilidad .....	23
4.5.2. Temperatura de Reducción del Catalizador .....	24
4.6. Optimización de las condiciones de reacción .....	27
4.6.1. Efecto del disolvente .....	27
4.6.2. Efecto de la temperatura .....	28
4.6.3. Efecto de la Presión .....	29
Capítulo 5: Estudio Cinético de la reacción.....	31
Capítulo 6: Conclusiones y Perspectivas .....	33
Nomenclatura.....	35
Referencias.....	39



## Índice de Anexos

### Anexo I-Conceptos **¡Error! Marcador no definido.**

1. Conceptos de Catálisis Heterogénea..... **¡Error! Marcador no definido.**
2. Hidrogenación Selectiva de Nitroarenos..... **¡Error! Marcador no definido.**
  - 2.1. Aplicaciones y Síntesis Convencional (No Catalítica) **¡Error! Marcador no definido.**
  - 2.2. Hidrogenación Alternativa de Nitroarenos..... **¡Error! Marcador no definido.**
3. Producción Selectiva de vinilánilina ..... **¡Error! Marcador no definido.**
4. Rol de los Modificadores ..... **¡Error! Marcador no definido.**
  - 4.1. Modificadores de Reacción..... **¡Error! Marcador no definido.**
  - 4.2. Modificadores del Catalizador ..... **¡Error! Marcador no definido.**
5. Rol del Soporte ..... **¡Error! Marcador no definido.**
6. Rol del Disolvente..... **¡Error! Marcador no definido.**
7. Preparación del Catalizador ..... **¡Error! Marcador no definido.**
  - 7.1. Preparación Controlante del Tamaño..... **¡Error! Marcador no definido.**
  - 7.2. Síntesis de Catalizadores Bimetálicos ..... **¡Error! Marcador no definido.**
  - 7.3. Activación del Catalizador..... **¡Error! Marcador no definido.**
8. Caracterización del Catalizador ..... **¡Error! Marcador no definido.**
  - 8.1. Espectroscopía de Absorción Atómica (AAS)..... **¡Error! Marcador no definido.**
  - 8.2. Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM)..... **¡Error! Marcador no definido.**
  - 8.3. Reducción a Temperatura Programada (TPR) ..... **¡Error! Marcador no definido.**
  - 8.4. Quimisorción de CO ..... **¡Error! Marcador no definido.**
9. Limitaciones por la Transferencia de Masa..... **¡Error! Marcador no definido.**
  - 9.1. Transferencia Interna de Masa ..... **¡Error! Marcador no definido.**

### Anexo II-Calibraciones y Ecuaciones de Cálculo de los Parámetros de Reacción **¡Error! Marcador no definido.**

1. Calibración del CG ..... **¡Error! Marcador no definido.**
2. Ecuaciones de Cálculo de los Parámetros de Reacción ... **¡Error! Marcador no definido.**

### Anexo III-Characterización de los Catalizadores ..... **¡Error! Marcador no definido.**

1. Espectroscopía de Absorción Atómica (AAS) ..... **¡Error! Marcador no definido.**
2. Reducción a Temperatura Programada (TPR)..... **¡Error! Marcador no definido.**
3. Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM)..... **¡Error! Marcador no definido.**

Anexo IV- Cálculos de las Limitaciones por la Transferencia de Masa .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Anexo V- Balance de Masa – Acumulación de Hidroxilaminas.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Anexo VI- Cálculos y Tablas de Actividades .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
1. Velocidades de Reacción a Diferentes Temperaturas .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
2. TOF (Turnover Frequency).....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Anexo VII- Efecto del Disolvente.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Anexo VIII- Cálculos de la Energía Aparente de Reacción .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Anexo IX- Cálculos del Orden de Reacción Respecto del NS .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Anexo X- Cálculos del Orden de Reacción Respecto del H <sub>2</sub> .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Referencias de los anexos .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>

## Índice de Figuras

Figura 1. Posibles caminos de reacción para la hidrogenación de nitroarenos funcionales .....	2
Figura 2. Reactivo, producto y principales subproductos de reacción .....	3
Figura 3. Proceso de preparación del catalizador- método coloidal .....	9
Figura 4. Proceso de preparación del catalizador- confinamiento en matriz polimérica .....	10
Figura 5. Proceso de preparación del catalizador- intercambio iónico .....	10
Figura 6. Esquema de la instalación .....	12
Figura 7. Imagen TEM de los coloides de Pt y distribución del tamaño de partícula .....	18
Figura 8. Imagen TEM de Pt/ZnO (PVP) y distribución del tamaño de partícula .....	18
Figura 9. Prueba de reproducibilidad de los catalizadores .....	20
Figura 10. Evolución de la concentración con el tiempo para la hidrogenación de 3-NS con los catalizadores ensayados.....	21
Figura 11. Respuesta catalítica en la hidrogenación de 3-NS para los tres catalizadores ensayados .....	22
Figura 12. Test de estabilidad del catalizador Pt/ZnO .....	24
Figura 13. Efecto de la temperatura de reducción del catalizador Pt/ZnO sobre la respuesta catalítica del mismo en la reacción de hidrogenación selectiva de 3-NS.....	25
Figura 14: Evolución de la superficie del catalizador con la temperatura de reducción del catalizador.....	26
Figura 15. Efecto del disolvente sobre el comportamiento del catalizador Pt/ZnO en la reacción de hidrogenación selectiva de 3-NS.....	27
Figura 16. Efecto de la temperatura sobre el comportamiento de Pt/ZnO en la la hidrogenación selectiva de 3-NS .....	28
Figura 17. Efecto de la presión sobre el comportamiento de Pt/ZnO en la la hidrogenación selectiva de 3-NS.....	29
Figura-apéndice 1. El ciclo catalítico .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Figura-apéndice 2. Hidrogenación de grupos funcionales en nitroarenos ..	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Figura-apéndice 3. Descomposición de nitroaromáticos.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Figura-apéndice 4. Mecanismo de reducción de sulfuro para compuestos nitroaromáticos .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Figura-apéndice 5. Posibles caminos de reacción para la hidrogenación de nitroarenos	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>

Figura-apéndice 6. Mecanismo de reacción alternativo I.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Figura-apéndice 7. Mecanismo de reacción alternativo II.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Figura-apéndice 8. Mecanismo de reacción alternativo III.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Figura-apéndice 9. Mecanismo de reacción alternativo IV.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Figura-apéndice 10. Reactivo, producto deseado y subproductos.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Figura-apéndice 11. Calibración del GC con un estándar interno .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Figura-apéndice 12. Calibración del NS con un estándar interno.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Figura-apéndice 13. Calibración de la VA con un estándar interno.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Figura-apéndice 14. Calibración de la EA con un estándar interno .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Figura-apéndice 15. Calibración de productos de condensación con un estándar interno .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Figura-apéndice -16. Perfil TPR .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Figura-apéndice 17. Imagen TEM de Pt-Zn/HPS y distribución del tamaño de partícula.	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Figura-apéndice 18. Imagen TEM de Pt/ZnO y distribución del tamaño de partícula.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Figura-apéndice 19. Evolución de las concentraciones con el tiempo y balance de masa en la hidrogenación de 3-NS.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Figura-apéndice 20. Evolución de la selectividad con la conversión de 3-NS en la hidrogenación de 3-NS.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Figura-apéndice 21. $\ln r_0$ versus $1/T$ para el cálculo de la energía de activación .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Figura-apéndice 22. $\ln \Delta C_{NS}/\Delta t$ vs $\ln C_{NS}$ para el cálculo del orden de reacción respecto del 3-NS .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Figura-apéndice 23. $\ln r_0$ versus $\ln P_{H_2}$ para el cálculo del orden de reacción respecto del $H_2$ .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>

## Índice de Tablas

Tabla-apéndice 1. Catalizadores industriales para la hidrogenación de nitroarenos.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Tabla-apéndice 2 Recopilación de literatura sobre la hidrogenación en fase líquida de NS .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Tabla-apéndice 3. Efecto del soporte en la hidrogenación de 3-NS sobre catalizadores de Au .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Tabla-apéndice 4. Efecto del soporte en la hidrogenación de 4-NS sobre catalizadores de Au .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Tabla-apéndice 5. Efecto del soporte en la hidrogenación de 4-NS sobre catalizadores de Ag .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Tabla-apéndice 6. Efecto del disolvente en la hidrogenación de 3-NS sobre Pt/TiO <sub>2</sub> .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Tabla-apéndice 7. Efecto de la temperatura de reducción del catalizador en la hidrogenación de 3-NS sobre Pt/TiO <sub>2</sub> .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Tabla-apéndice 8. Efecto de la temperatura de reducción en la hidrogenación de 3-NS sobre catalizadores de Pt-Ni-Ru .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Tabla-apéndice 9. Análisis del AAS sobre los tres catalizadores diseñados	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Tabla-apéndice 10. Resumen de las actividades en la hidrogenación selectiva de 3-NS para los diferentes catalizadores estudiados .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Tabla-apéndice 11. Constante dieléctrica de los diferentes disolventes ...	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>



# Memoria

---

---





## Capítulo 1. Introducción

---

(Ampliación en Anexo I)

### 1.1. Hidrogenación selectiva de nitroarenos

La producción de amino aromáticos es la principal aplicación de la hidrogenación de nitroarenos, pues las anilinas funcionales son intermediarios esenciales en la producción de agroquímicos, tintas, productos farmacéuticos, polímeros y pigmentos<sup>1</sup>.

Sin embargo en estas reacciones pueden ser formados otros subproductos; de ahí que el principal reto sea la reducción del grupo funcional deseado, manteniendo intactos los otros posibles grupos reducibles presentes en la correspondiente molécula<sup>2</sup>.

Para solucionar estos problemas, son llevados a cabo industrialmente métodos no catalíticos como el caso del proceso de Béchamp<sup>3</sup>. Sin embargo las grandes cantidades de barro Fe-FeO producidas (1 mol de residuo por mol de producto) así como las dificultades en la separación y el uso de ácidos corrosivos, hacen que este proceso alcance rendimientos bajos y sea inconveniente para el medio ambiente.

Por consiguiente, se considera de gran importancia desarrollar alternativas factibles industrialmente tales como las reacciones catalíticas. Concretamente se ha descubierto que catalizadores sólidos utilizando hidrógeno como agente reductor son muy eficientes en la hidrogenación de nitroarenos<sup>4</sup>.

En cuanto al camino de reacción seguido por las hidrogenaciones catalíticas de los compuestos nitroaromáticos, el modelo de Haber es básico<sup>5</sup>. La figura 1 muestra el mecanismo propuesto:

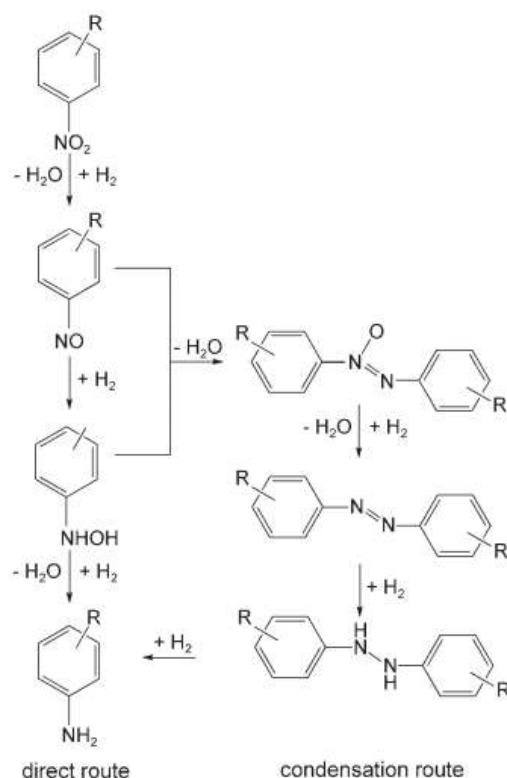


Figura 1. Posibles caminos de reacción para la hidrogenación de nitroareenos funcionales<sup>6</sup>

El compuesto nitro se reduce a un intermediario nitroso seguido por su hidrogenación. Estos pasos tienen lugar rápidamente generando la correspondiente hidroxilamina (HA), un compuesto intermedio que es capaz de reaccionar por dos caminos diferentes; ya sea por la vía directa o la de condensación. En la ruta directa, esta HA se reduce directamente en la amina deseada en una etapa lenta, mientras que en la ruta de condensación, la HA se combina con el compuesto nitroso para generar rápidamente compuestos con grupos azoxi, azo e hidrazo (productos de condensación) y finalmente en una etapa más lenta, se obtiene la correspondiente anilina.

A pesar de este mecanismo general, no existe un consenso global<sup>6</sup> y por tanto muchos autores han estudiado el tema utilizando diferentes catalizadores<sup>6,7,8,9</sup>. También es importante destacar la posibilidad de acumulación de HA durante la reacción<sup>10,11</sup>, pudiendo formarse subproductos o en casos extremos, suprimirse la hidrogenación. Varios estudios demuestran que la adición de vanadio a la mezcla de reacción puede reducir esta acumulación<sup>11</sup>.

En consecuencia, las investigaciones se centran ahora en encontrar nuevos y mejores catalizadores diseñados a medida para reacciones o procesos específicos, con el fin de mejorar las respuestas de los catalizadores existentes tanto en términos de selectividad al producto deseado como de actividad.

## 1.2. Producción Selectiva de Vinilánilina

Este compuesto tiene una tremenda importancia en la síntesis de productos farmacéuticos como quinolonas, con propiedades antibióticas, anticancerígenas, antivirales, antihipertensivas, etc<sup>12</sup>. También se utilizan en la preparación de polímeros con propiedades piroeléctricas como el PPFS-r-PVA<sup>13</sup> o en materiales de construcción por su gran resistencia térmica<sup>14</sup>.

Sin embargo, la producción de vinilánilina (VA) a partir de nitroestireno (NS) es compleja pues conlleva varios intermedios de reacción y subproductos. El mayor reto es la reducción del grupo nitro manteniendo intacto el doble enlace del radical y evitando así la formación de Etilnitrobenceno (ENB) o Etilánilina (EA).

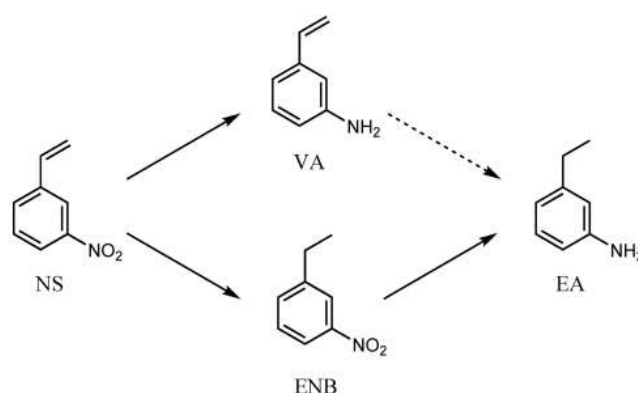


Figura 2. Reactivo, producto y principales subproductos de reacción

La hidrogenación selectiva de NS ha sido estudiada en diversas ocasiones sobre diferentes catalizadores soportados con el objetivo de mejorar la selectividad a VA manteniendo alta la actividad del catalizador (Véase tabla apéndice 2 en anexo I- 3). La literatura muestra como mejores resultados para la hidrogenación de 3-NS los obtenidos con Au/TiO<sub>2</sub><sup>1,15</sup> y Pt/TiO<sub>2</sub><sup>15</sup>, siendo el primero el más selectivo a 3-VA (96-99%) pero poco activo (velocidad inicial de reacción de 82-173 mol mol<sub>Metal</sub><sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> trabajando a 120°C y 8 bar) y el segundo el más activo, con una velocidad inicial de reacción de 60 mol mol<sub>Metal</sub><sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> en condiciones mucho más suaves (40°C, 2 bar) pero menos selectivo (93%).

Además, con el objetivo de mejorar la selectividad o actividad, pueden ser introducidos distintos modificadores o ser empleados diferentes soportes.

## 1.3. Rol de los modificadores

Existen dos tipos de modificadores; de reacción o del catalizador.

Los modificadores de reacción se añaden directamente a la mezcla de reacción e interaccionan o bien con el catalizador o bien con el reactivo para inducir cambios favorables en la reacción<sup>16</sup>. Sin embargo implican problemas de separación y de purificación de los

productos resultantes así como bajas velocidades de reacción<sup>17</sup>. Por ejemplo, el catalizador comercial actual para la hidrogenación de NS, Pt/C, está modificado con  $\text{H}_3\text{PO}_2$ , para poder aumentar su rendimiento, y por compuestos solubles de V para reducir la acumulación de  $\text{HA}^4$ .

Los modificadores del catalizador son compuestos que se añaden al catalizador durante su síntesis con el fin de mejorar sus propiedades. Particularmente, la adición de un segundo metal para formar partículas bimetálicas está ampliamente estudiada, pues los cambios electrónicos y geométricos que induce pueden hacer generar propiedades no alcanzables por el material monometálico<sup>18</sup>. Por ejemplo, la introducción de Zn en catalizadores de Pt y Pd promueve la reducción del grupo nitro y suprime la reducción del doble enlace en reacciones de hidrogenación de varias moléculas<sup>19,20,21</sup>, lo que podría ser interesante para la hidrogenación de 3-NS a 3-VA.

#### 1.4. Rol del Soporte

El soporte es el material donde se fijan los componentes activos y juega un papel importante. Por ejemplo, sus propiedades ácido/base pueden afectar a la respuesta catalítica, la transferencia interna de masa puede ser controlada mediante modificaciones en el área superficial o en la distribución de los poros<sup>22</sup>. El soporte también influye en la distribución de las partículas del metal, su estructura y morfología, pues mediante las interacciones metal-soporte las partículas se estabilizan reduciendo así la posibilidad de sinterización. Por estos motivos la elección del soporte es un factor decisivo<sup>23</sup>.

Centrándose en los soportes de óxidos metálicos ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ...), su reducción parcial puede resultar en un bloqueo parcial o total de los centros activos a través de la migración de las especies suboxidadas ( $\text{TiO}_x$ , etc) y/o la formación de una fase bimetálica que modifica electrónicamente y geométricamente la fase activa del catalizador, pudiendo modificarse así su actividad y selectividad a ciertos compuestos.

Convencionalmente los catalizadores soportados se utilizaban en forma de polvo, pero a veces presentaban limitaciones a la transferencia de masa, dificultades para su aplicación en la industria y costes de separación. Para evitar estos problemas, los catalizadores estructurados han ido tomando su relevo, siendo su principal inconveniente su baja área superficial, permitiendo por tanto una menor carga de metal. Por ejemplo las fibras metálicas sinterizadas (SMF), además de las propiedades descritas para los soportes estructurados, al estar formadas por microfilamentos de distintas aleaciones, poseen una gran fuerza mecánica y conductividad térmica, favoreciendo la posibilidad de alcanzar condiciones adiabáticas en el reactor.

Muchos autores han estudiado el efecto de diferentes soportes para la hidrogenación de NS y sus conclusiones están recogidas en el anexo I-5.

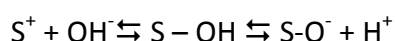
## 1.5. Rol del disolvente

El disolvente también influye en el comportamiento del catalizador pues puede interactuar con los productos o reactivos, ayudando a la transferencia de masa y liberando los sitios activos bloqueados, o adsorberse en la superficie del catalizador, generando una adsorción competitiva con las moléculas de reactivo. En concreto, existen muchas variables a tener en cuenta como la polaridad, la constante dieléctrica o la acidez del disolvente así como la solvatación de los reactivos y productos, la solubilidad del gas reactivo, etc y algunos autores han estudiado su efecto sobre la reacción de interés (véase anexo I-6).

## 1.6. Preparación del Catalizador

Las nanopartículas (NPs) de metales preciosos son cada vez más empleadas en catálisis. La respuesta catalítica depende enormemente de la morfología de las NPs, por lo que controlar su tamaño es la clave para mejorar la actividad y la selectividad del catalizador. El problema es que las NPs tienden a reducir su elevada energía superficial y por ello, interaccionan rápidamente con los átomos de su alrededor, aumentando su tamaño.

Existen varias técnicas para controlar el tamaño; por un lado los métodos coloidales donde un precursor del metal, un agente reductor y un agente estabilizante se ponen en contacto en una disolución dando lugar a la nucleación y crecimiento de las partículas. En este método se puede alterar el tamaño final, modificando diferentes variables como las concentraciones iniciales, la temperatura, la agitación etc. Esta técnica requiere la deposición posterior de las NPs en el soporte y unos tratamientos térmicos posteriores para su activación. Por otro lado, el tamaño también se puede controlar mediante la reducción directa del precursor en el soporte, generando NPs que quedan estabilizadas mediante su interacción con él. Modificando la temperatura de reducción o la carga de metal se puede alterar el tamaño final. Además, existen varias formas de deposición del precursor en el soporte como la impregnación a humedad incipiente, típica de soportes porosos poliméricos donde la NP ajusta su tamaño al tamaño del poro, o el intercambio iónico, como es el caso de soportes óxidos, donde grupos hidroxilo intercambian aniones o cationes con iones de complejos metálicos:





## Capítulo 2: Objetivos

---

El proyecto está centrado en el estudio de la hidrogenación selectiva de 3-NS a 3-VA sobre catalizadores soportados con el fin de aumentar la selectividad a 3-VA para aplicaciones industriales. El platino se elige como fase activa por mostrar alta actividad en las reacciones de hidrogenación. Con el objetivo de incrementar la selectividad al producto deseado, se introducirá Zn como segundo metal en el catalizador, formando la aleación PtZn. La optimización del catalizador se llevará a cabo mediante el estudio de diversos soportes: ZnO e poliestireno hiper-reticulado (HPS) y la utilización de diversos métodos de preparación de catalizadores; tanto síntesis ex-situ de las nanopartículas metálicas seguido de su deposición en el soporte, como síntesis de las nanopartículas in-situ en el soporte. Las limitaciones de transferencia de masa y la reproducibilidad se analizarán de forma previa.

Se llevará a cabo un análisis detallado de la influencia de las diversas variables para el catalizador con mejores resultados. Ya que la respuesta catalítica depende de las propiedades estructurales del catalizador, se analizará el ratio Pt-Zn en la aleación formada. Sabiendo que el rendimiento catalítico está relacionado con las variables de reacción, se buscará la ventana óptima de reacción, centrándose en el estudio del efecto del disolvente, temperatura y presión sobre la actividad del catalizador y la selectividad a 3-VA. Finalmente, se analizará la estabilidad del catalizador llevando a cabo al menos dos ensayos catalíticos consecutivos con el mismo. También se calcularán los parámetros cinéticos del proceso.





## Capítulo 3: Procedimiento Experimental

### 3.1. Preparación y Activación de los Catalizadores

Se sintetizaron tres catalizadores por diferentes métodos que se abrevian como: 1) deposición de nanopartículas preformadas ex-situ sobre el soporte: Pt/ZnO (PVP), 2) impregnación a humedad incipiente: Pt-Zn/HPS, 3) Intercambio iónico: Pt/ZnO.

A pesar de sus diferencias, su objetivo es la formación de la aleación Pt-Zn para mejorar la selectividad a 3-VA. Para ello, se utilizó  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  como precursor del Pt ya que Wang<sup>24</sup> demostró que utilizando una temperatura de reducción de  $200^\circ\text{C}$  para el mencionado precursor, la aleación entre Pt-Zn ya es apreciable cuando el Pt esta soportado en ZnO mientras que  $400^\circ\text{C}$  son necesarios para otros precursores como  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ . Los métodos de preparación se describen a continuación:

#### 3.1.1. Pt/ZnO (PVP)

El catalizador se preparó mediante la deposición en un soporte, ZnO, de nanopartículas (NPs) monodispersas de platino estabilizadas con PVP y sintetizadas ex-situ seguida de su calcinación y reducción.

Se disolvieron 0.55 g de PVP y 0.242 g de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Precursor de NPs de Pt) en 600 ml de una mezcla (2:1) de agua destilada y EtOH (agente reductor). La solución se mantuvo en agitación constante ( $\sim 500$  rpm) a  $85^\circ\text{C}$  durante 3 h. De esta forma, se formó una disolución coloidal estable de NPs de  $\text{Pt}^0$  que se enfrió a temperatura ambiente y se diluyó en acetona (a/ac 1:3), manteniéndose en estas condiciones durante 12 h. El líquido incoloro se decantó y el residuo viscoso negro se disolvió en agua (12.5 ml) para dar una solución coloidal de Pt(PVP) homogénea y estable ( $3.9 \cdot 10^{-2}$  M).

La deposición de NPs de Pt se llevó a cabo por impregnación de la solución de  $\text{Pt}^0$  concentrada en el soporte 5w% ZnO/SMF seguido de un proceso de secado al aire. Este procedimiento se repitió dos veces para obtener una carga de Pt de 0.4% en peso en el soporte. Para poder retirar el PVP, el catalizador se calcinó a  $600^\circ\text{C}$  durante 2 h. Finalmente y antes de cualquier uso el catalizador fue reducido con  $\text{H}_2$  (10 vol.% en Ar) a  $5 \text{ K min}^{-1}$  hasta alcanzar una temperatura de  $300^\circ\text{C}$ , la cual se mantuvo constante durante dos horas. La figura 3 muestra los pasos del método de preparación:

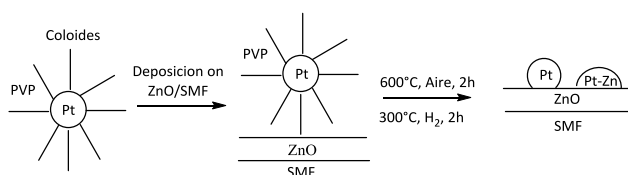


Figura 3. Proceso de preparación del catalizador- método coloidal

### 3.1.2. Pt-Zn/HPS

El catalizador Pt-Zn/HPS fue preparado mediante el método de impregnación a humedad incipiente.

El soporte HPS (2g) fue disperso en 5ml de una disolución acetronítrica de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $4.1 \cdot 10^{-2}$  M, Aldrich) y  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Fluka) con un ratio Pt:Zn de 1:1. El sistema fue secado al aire.

Posteriormente, se procesaron esferas de soporte de HPS (Dowex, Optipore V-493, diámetro=300-900  $\mu\text{m}$ , Aldrich) en una molino centrifugador (Fritsch Pulverisette 6) de bolas (ágata, 2 cm) trabajando con una velocidad de rotación de aproximadamente 90 rpm y finalmente fueron tamizadas (diámetro de partícula <63  $\mu\text{m}$ ).

Antes de ser usado, el catalizador fue activado con  $\text{H}_2$  (10 vol.% en Ar) a  $5 \text{ K min}^{-1}$  hasta alcanzar una temperatura de  $300^\circ\text{C}$ , la cual se mantuvo constante durante dos horas. La figura 4 muestra las etapas de preparación:

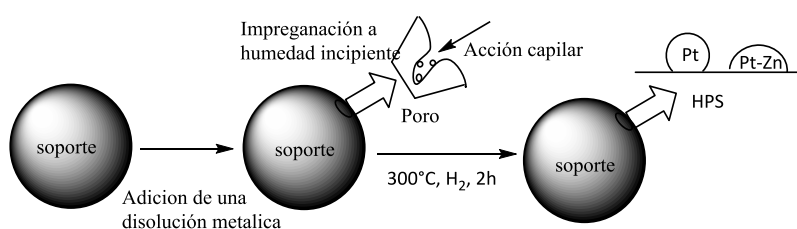


Figura 4. Proceso de preparación del catalizador- confinamiento en matriz polimérica

### 3.1.3. Pt/ZnO

Se dispersaron 10g de ZnO (Aldrich) en agua destilada (70 ml) bajo agitación a temperatura ambiente. Se añadieron 5ml de una disolución acuosa de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (0.2 M) a la mezcla, la cual se mantuvo en agitación (500 rpm) 24 horas. Después, el sólido se filtró, se lavó con agua y se secó en aire a temperatura ambiente. Finalmente y previo al uso, el catalizador fue reducido con  $\text{H}_2$  (10 vol.% en Ar) a  $5 \text{ K min}^{-1}$  hasta alcanzar una temperatura de  $300^\circ\text{C}$ , la cual se mantuvo constante durante dos horas. La figura 5 muestra los pasos en la preparación:

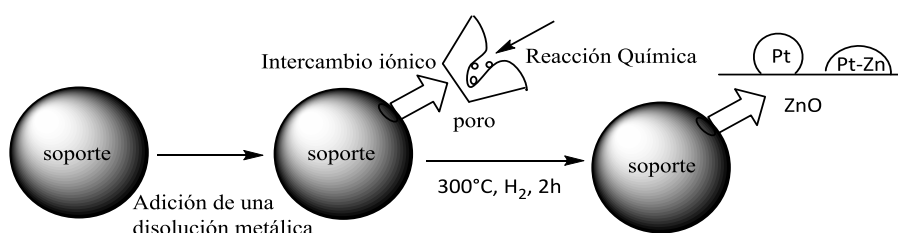


Figura 5. Proceso de preparación del catalizador- intercambio iónico

### 3.2. Caracterización del catalizador

Se introdujo una pequeña cantidad de catalizador (0.15 g para Pt(PVP)/ZnO, 0.05 g para Pt-Zn/HPS y Pt/ZnO) en “agua regia” (1/3 v/v HNO<sub>3</sub>/HCl) y se mantuvo a temperatura ambiente hasta la disolución completa de Pt. Después de filtrarse y diluirse en 20 ml de agua destilada, se determinó el porcentaje en masa de Pt en el catalizador mediante espectroscopia de absorción atómica (AAS) a través del espectrómetro Shimadzu AA-650 con llama aire-acetileno, usando una longitud de onda específica para el Pt de 266 nm y 7 disoluciones estándar de Pt para la calibración.

La técnica de microscopia de transmisión electrónica (TEM) se utilizó para estudiar el tamaño de partículas tanto soportadas como no soportadas. Las muestras se prepararon mediante dispersión en etanol (EtOH) y se depositaron en una rejilla perforada de carbón/cobre (300 Mesh). El microscopio empleado fue una unidad de CM20 FEG (Philips) operando con un voltaje de aceleración de 120 kV y el software utilizado para el procesamiento de la información fue Image J. Por cada catalizador Se contaron hasta 500 partículas individuales de Pt, calculando el diámetro medio de partícula como:

$$d = \frac{\sum_i n_i \times d_i}{\sum_i n_i}$$

Se llevó a cabo la reducción a temperatura programada (TPR) en hidrógeno y quimisorción de CO usando una unidad comercial AutoChem II (Micromeritics). Para la técnica TPR, muestras frescas de precursor de catalizador se introdujeron en una celda de cuarzo en forma de U (10 mm ) y se calentaron en 10% v/v H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (20 ml min<sup>-1</sup>; flujo de masa controlado) a 5 K min<sup>-1</sup> hasta 673K. El efluente de gas pasó a través de una trampa líquida de N<sub>2</sub> + alcohol isopropílico y los cambios en el consumo de H<sub>2</sub> se monotorizaron mediante un detector de conductividad térmica (TCD) utilizando el software Autochem II 2920 V3.03 para la adquisición/manipulación de la información. De esta forma pudieron ser identificadas las condiciones de reducción del catalizador. Una vez la muestra fue reducida, se mantuvo a la temperatura final y bajo un flujo de hidrógeno hasta que la señal volvió a la línea base, se barrió con un flujo de nitrógeno (65 ml min<sup>-1</sup>) durante 1.5 h, se enfrió a 323K y se sometió a quimisorción de CO utilizando un procedimiento de cuantificación de pulso (300 Il) con el fin de medir el tamaño de partícula.

### 3.3. Reacción Química

#### 3.3.1. Montaje experimental

La reacción de hidrogenación en fase líquida de 3-NS se llevó a cabo en un reactor agitado comercial semi-discontinuo de acero inoxidable (150 ml autoclave, Büchi AG, Uster, Suiza), el cual posee dos entradas, para el hidrógeno y el nitrógeno y una salida para la toma de muestras. Por motivos de seguridad el montaje está equipado con un sistema de suministro de  $H_2$  con control de presión. Un depósito secundario de  $H_2$  permite efectuar la reacción manteniendo cerrado la corriente principal de  $H_2$ . El consumo de hidrogeno en el reactor se monitorizó en línea con un controlador de presión de flujo de gas (BPC-6002, Büchi, Suiza). Un agitador en forma de disco, constituido por seis palas de acero inoxidable y equipado con eje hueco proporcionó una agitación eficaz (2000 rpm), para evitar cualquier limitación a la transferencia de masa. Un termopar localizado dentro del reactor, permitió controlar la temperatura de reacción y un intercambiador de calor (HAAKE B-N3) se empleó para alcanzar y mantener la temperatura deseada con un error de  $\pm 1K$ , usando aceite como medio térmico, que circulaba en la camisa externa del reactor. La figura 6 muestra el montaje experimental:

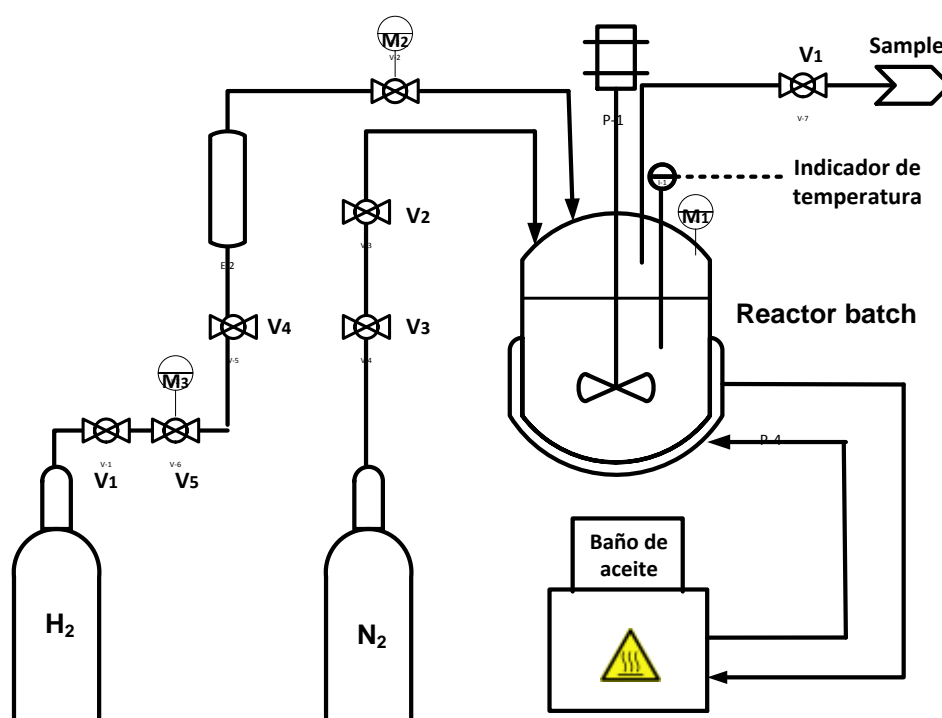


Figura 6. Esquema de la instalación

Las reacciones de hidrogenación de 3-NS se llevaron a cabo en diferentes disolventes. Al inicio de cada experimento, el catalizador y una disolución de disolvente-NS-dodecano (3-

NS=  $2.235 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $V_{\text{tot}} = 75 \text{ ml}$ ,  $n_{\text{Pt}}/n_{3\text{-NS}} \sim 135$ ,  $\text{H}_2$  en exceso) se cargaron al reactor y éste se purgó tres veces con  $\text{N}_2$  bajo agitación constante para crear una atmósfera inerte en el sistema. Por intercambio de calor, la temperatura se estableció entre 313-393K en condiciones adiabáticas, permitiendo su estabilización en un periodo de 30 min. Más tarde y después de rellenar el deposito secundario con  $\text{H}_2$ , éste fue introducido en exceso presurizando el sistema ( $P_{\text{H}_2} = 5\text{-}15 \text{ bar}$ , tiempo  $t = 0 \text{ min}$  para la reacción), manteniendo constante la presión parcial de hidrógeno durante la reacción. Un sistema de toma de muestras líquidas invasivo permitió extraer alícuotas ( $\leq 0.3 \text{ ml}$ ) del reactor por medio de una jeringa, las cuales fueran tomadas a lo largo del tiempo de reacción y analizadas en un cromatograma de gases (GC) Perkin-Elmer Auto System XL, equipado con un inyector programado Split/splitless y un detector de ionización de llama y empleando una columna capilar DB-150 m x 0.20 mm (J&W Scientific) con un espesor de película de 0.33  $\mu\text{m}$ .

En una serie de blancos, las reacciones se realizaron en ausencia de catalizador (condiciones de reacción: EtOH, 75°C, 10 bars, 2 h) y no mostraron ninguna conversión apreciable. Reacciones repetidas con catalizadores del mismo lote proporcionaron valores de conversiones y selectividades reproducibles.

Después de cada reacción, el reactor se limpió exhaustivamente. Primeramente se lavó con EtOH para eliminar posibles contaminantes y recuperar el catalizador usado en la reacción anterior. Posteriormente el reactor se desmontó y se limpió con papel. Todas las piezas se trataron con ácido nítrico concentrado (60%) durante 2 h. Finalmente el reactor se lavó con agua industrial, agua destilada y EtOH hasta alcanzar un pH neutro de nuevo. Después de secarse, el reactor estuvo listo para ser usado otra vez.

**Materiales:** 3-NS (Acros, >97%), 3-VA (Aldrich, >97%), 3-EA (Merck, >99%), productos de condensación (compuestos azoxi, azo, hidrazo), nitrobenzeno (Acros, 99%), dodecano (Acros, 99%). Disolventes: EtOH (técnico, 95% EtOH + 5% MeOH), THF (Fisher Chemical, >99%), MeOH (Aldrich, >99%) isopropanol (iPrOH, Merck, >99%), tolueno (VWR Chemicals, >99%), acetonitrilo (Fischer Scientific, >99%). Soportes: ZnO (Aldrich, >99%), poliestireno hiper-reticulado (HPS, Bolas (diámetro = 300–900  $\mu\text{m}$ ) suministrado por Aldrich, manufacturado por Dow Chemical USA (Optipore V-493)) con una estructura rígida porosa y un tamaño de partícula alrededor de 4.6 nm.

### 3.3.2. Cálculos

Las concentraciones de los diferentes compuestos en el transcurso de la reacción, se calcularon con la ayuda de dodecano como estándar interno y a través de un GC. El anexo II-1 incluye el proceso empleado y la calibración del GC para los distintos compuestos.

Los cálculos para la obtención de los diversos parámetros de reacción (conversión, selectividad, rendimiento y velocidad inicial de reacción) se incluyen en el anexo II-2.

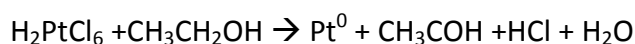


## Capítulo 4. Resultados y Discusión

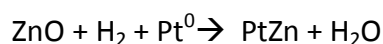
### 4.1. Preparación de los catalizadores

#### 4.1.1. Pt (PVP) /ZnO

El primer método se basó en disoluciones coloidales. La estabilización de las NPs se produjo mediante interacciones entre los grupos carbonilo de las moléculas de PVP y los átomos superficiales del metal. Se utilizó PVP por sus buenas propiedades como estabilizante demostradas en otros casos como Pd<sup>25</sup>, Pt<sup>26</sup>, Pt-Ru<sup>27</sup>, por ser barato, soluble en agua y fácil de manejar. La cinética de reacción se controló mediante la temperatura y las concentraciones de agente reductor (EtOH) y precursor y la homogeneidad se alcanzó gracias a la continua agitación. La reacción que tuvo lugar fue:

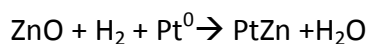
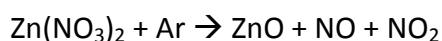


Después de la deposición de las NPs en el soporte ZnO/SMF (fibras metálicas sinterizadas), el PVP debía ser eliminado pues recubría las partículas, escondiendo así los centros activos. Experimentalmente se demostró que eran necesarios 600°C para quemar el PVP en aire y que oxidaciones parciales del Pt podrían tener lugar. Finalmente el sistema se redujo en H<sub>2</sub> con el objetivo de formar la aleación Pt-Zn, gracias a la reducción del ZnO catalizada por Pt, aunque también se produjeron aglomeraciones de NPs en esta etapa.



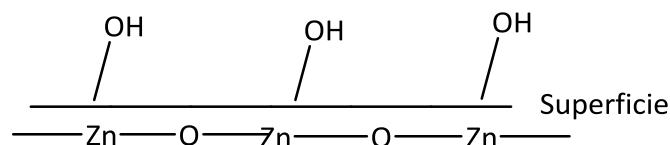
#### 4.1.2. Pt-Zn/HPS

Los precursores fueron impregnados a humedad incipiente dentro de todo el material polimérico. Como el soporte era altamente poroso y de gran tamaño (bolas de 300-900 μm) los centros activos podrían estar poco accesibles al medio reactivo y por ello, el sistema fue dividido mediante colisiones con el fin de obtener un catalizador poroso (<63 μm) que ofreciese menos problemas de transferencia de masa. Esta operación mecánica fue realizada tras la impregnación ya que las propiedades eléctricas en la superficie del material hacían muy difícil su manejo a pequeños tamaños. Finalmente las partículas bimetálicas fueron co-reducidas a 300°C en H<sub>2</sub>, a través de las siguientes reacciones:

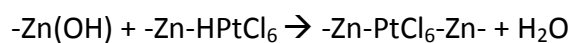
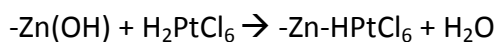


### 4.1.3. Pt/ZnO

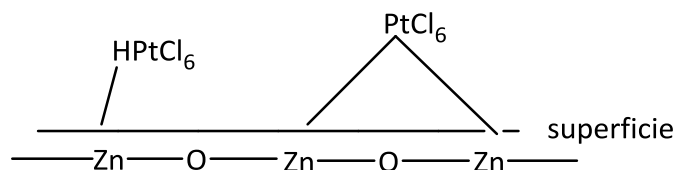
Como el ZnO es hidrófilo, al ser disuelto en agua su superficie estará en la forma de:



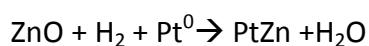
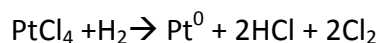
Una vez de que el precursor metálico  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  es añadido a la disolución acuosa de ZnO, las siguientes reacciones tiene lugar por intercambio iónico:



Estas reacciones necesitaron 24 h bajo agitación a temperatura ambiente para alcanzar altos rendimientos, y requirieron filtración y lavado del sólido para eliminar el precursor no reaccionado del catalizador. De esta forma el precursor quedó químicamente ligado al soporte:



Finalmente y para activar el catalizador, éste se redujo a 300°C en  $\text{H}_2$  formando:





## 4.2. Caracterización de los Catalizadores

### 4.2.1. Espectroscopia de Absorción atómica (AAS)

Esta técnica se utilizó para determinar la carga real de Pt en el catalizador y poder compararla con los valores teóricos (Véase tabla apéndice 8 en el anexo III-1). El principal motivo de la diferencia entre los valores reales y los teóricos es que el precursor del Pt  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  es altamente hidróscopico, tendiendo por tanto a absorber agua. De esta forma, la cantidad de Pt tomado fue menor que la calculada y por ello los valores reales fueron menores que los teóricos: 0.4 – 1.6 – 1.2 para Pt/ZnO, Pt-Zn/HPS y Pt/ZnO respectivamente, siendo 0.4 – 2 – 2 los valores nominales.

### 4.2.2. Reducción a Temperatura Programada (TPR)

La técnica de reducción a temperatura programada fue aplicada sobre el catalizador Pt/ZnO (véase figura apéndice 16 en anexo III-2) con el objetivo de identificar las temperaturas de reducción de los diversos compuestos.

El reductograma mostró un pico centrado en 127°C adscrito a la reducción del precursor de Pt<sup>23</sup>. Debido a que el consumo de  $\text{H}_2$  en el TPR fue mayor que el requerido estequiométricamente para reducir completamente el precursor de Pt, se asume que todo el precursor es reducido en esta etapa. Además este exceso de  $\text{H}_2$ , adsorbido en la superficie del catalizador, puede ser utilizado para la posterior reacción con nitroestireno (NS), pero también, para la reducción del ZnO. De hecho Wang<sup>24</sup> reportó que la formación de la aleación de Pt-Zn ya se apreciaba a una temperatura de reducción de 200°C cuando  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  era utilizado como precursor, lo que indica que parte del ZnO ya se había reducido a esa temperatura.

### 4.2.3. Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM)

Con el objetivo de caracterizar el tamaño y la distribución del tamaño de los tres catalizadores diseñados, se tomaron imágenes y se analizaron por medio de la técnica TEM (véase imágenes TEM y resultados en anexo III-3).

**Pt/ZnO (PVP):** La utilización de métodos coloidales permite un buen control cristalográfico durante las etapas de nucleación y crecimientos de las NPs, pudiéndose obtener pequeños tamaños de partícula con estrechas distribuciones del mismo como ocurre en este caso.

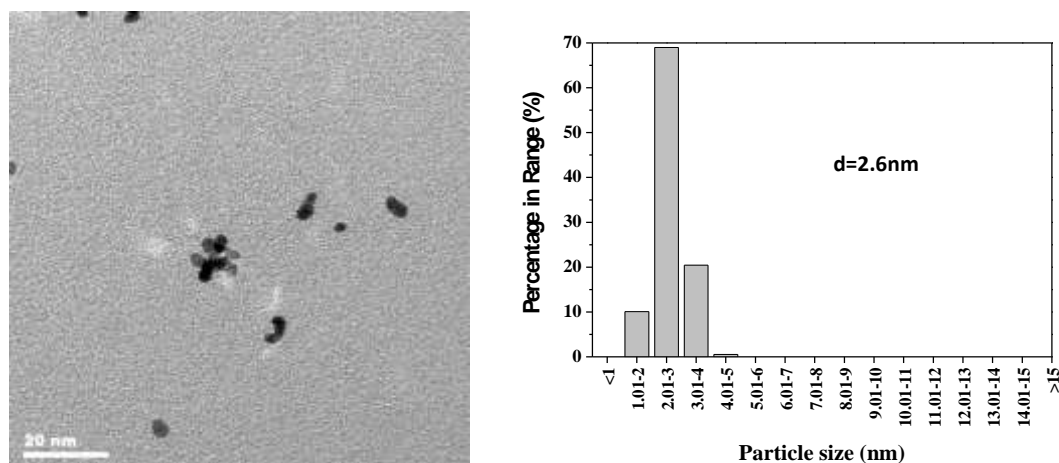


Figura 7. Imagen TEM de los coloides de Pt y distribución del tamaño de partícula

Sin embargo, las NPs del catalizador formadas en una disolución coloidal, una vez son depositadas en el soporte, deben someterse a tratamientos térmicos para eliminar el agente estabilizante y generar así centros activos accesibles (En este caso, calcinación a 600°C en aire y reducción a 300°C en H<sub>2</sub>).

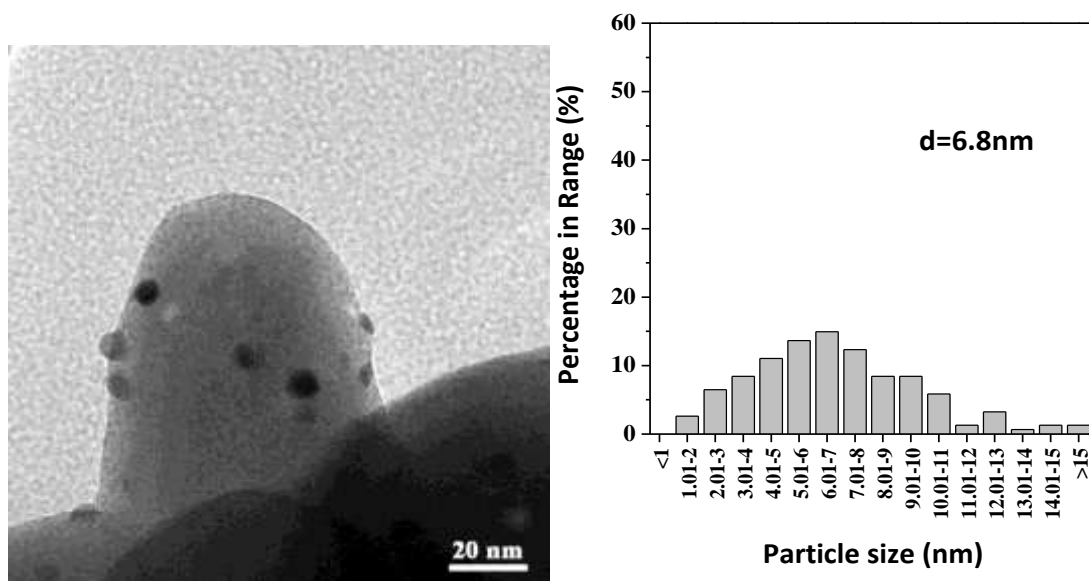


Figura 8. Imagen TEM de Pt/ZnO (PVP) y distribución del tamaño de partícula

Como se puede ver en las figuras 7 y 8, el tamaño de partícula medio aumenta considerablemente (de 2.6 nm a 6.8 nm) y éstas pasan de ser monodispersas a poseer una ancha distribución de tamaño, al pasar de la disolución coloidal al soporte y ser sometidas a estos tratamientos térmicos para su activación. Por tanto, el proceso de deposición y activación de las NPs en el soporte es un importante inconveniente en este método<sup>28</sup> pues determina en última instancia el tamaño de éstas, pudiéndose generar tamaños indeseados.

**Pt-Zn/HPS:** En este caso, las NPs de Pt y Zn son formadas directamente en el soporte mediante reducción con H<sub>2</sub> de los correspondientes precursores metálicos. En la TEM (figura

apéndice 17 en el anexo III-3) se puede observar un menor tamaño medio de partícula (4.6 nm) y una distribución más estrecha que en el caso anterior y es que, la matriz polimérica nanoestructurada, exhibiendo alta área superficial específica ( $BET = 600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) y estabilidad térmica<sup>29</sup>, permite controlar el tamaño de las NPs mediante su confinamiento en las nanocavidades de la matriz polimérica<sup>28</sup>. De esta forma el tamaño de las NPs corresponde con el tamaño de los poros del soporte.

**Pt/ZnO:** En este caso, las NPs de Pt son formadas directamente en el soporte mediante reducción del precursor metálico que ha sido ligado química y previamente al soporte por intercambio iónico. Los resultados TEM (figuraapéndice 18 en el anexo III-3) muestran la distribución de tamaño más estrecha de todos los casos y el diámetro medio de las NPs más pequeño (2.3 nm). Esto se puede explicar gracias a la escasa posibilidad de movimiento de las NPs durante la etapa de activación pues están químicamente ligadas al soporte.

#### 4.2.4. Quimisorción de CO

Esta técnica se aplicó al catalizador Pt/ZnO tras su análisis en el TPR realizado a tres velocidades de calentamiento ( $2 \text{ K min}^{-1}$ ,  $5 \text{ K min}^{-1}$  y  $10 \text{ K min}^{-1}$ ), obteniendo diámetros de partícula de 1.5 nm, 2.88 nm y 4.27 nm respectivamente.

Teniendo en cuenta que el catalizador posee la misma carga de Pt en los tres casos, cuanto mayor sea la cantidad de CO adsorbido, mayor será la superficie de Pt disponible para interactuar con él. Experimentalmente se sabe que para mayores velocidades de calentamiento, más aglomeración de NPs tiene lugar y por tanto mayor tamaño de partícula, reduciendo de esta forma el área superficial disponible de Pt, lo que está en consonancia con los resultados obtenidos. Además el tamaño de partícula de 2.88 nm a  $5 \text{ K min}^{-1}$  se puede comparar con el obtenido en las imágenes del TEM (2.3 nm) ya que se realizaron bajo las mismas condiciones. Se aprecia que el valor dado por la quimisorción de CO es mayor, lo que sugiere la formación de aleación entre Pt-Zn pues de esta forma menos superficie de Pt está expuesta a la quimisorción, explicando así el mayor valor del tamaño de partícula calculado con esta técnica.

### 4.3. Pruebas preliminares

Antes de realizar cualquier estudio, se debe asegurar que la reacción transcurre bajo control cinético para los tres sistemas catalíticos diseñados, evitando así cualquier limitación a la transferencia de masa. Por un lado la transferencia externa de masa se comprobó en experimentos anteriores en el mismo grupo de investigación (GGRC-EPFL, Suiza) para soportes en polvo utilizando los mismos equipos. De esta forma se verificó la ausencia de limitación por la transferencia externa de masa para reacciones de hidrogenación en EtOH de nitroarenos disustituídos con Pt/HPS como catalizador en polvo trabajando por encima de 1500 rpm<sup>28</sup>.

Por otro lado la ausencia de limitación por la transferencia interna de masa fue también verificada para la misma reacción en condiciones severas (75°C, 20 bar)<sup>28</sup>. Dado que la porosidad del soporte HPS (BET=1065 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>) es mucho mayor que la del ZnO (BET= 10 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>) se puede intuir que no habrá tampoco limitaciones para este segundo soporte. No obstante, se realizaron cálculos teóricos basados en el módulo de Weisz, confirmando que no existen limitaciones por la transferencia interna de masa. Pt/ZnO fue elegido como ejemplo aunque los otros dos catalizadores proporcionaron análogos resultados (ver cálculos en anexo IV).

Finalmente, se realizaron diversos experimentos para comprobar la reproducibilidad y con ello, la veracidad de los resultados en los diferentes catalizadores. Pt/ZnO se muestra como ejemplo, donde dos catalizadores provenientes de distintos lotes de preparación se utilizaron para la hidrogenación de NS. La figura 9 muestra la respuesta catalítica de estos dos catalizadores.

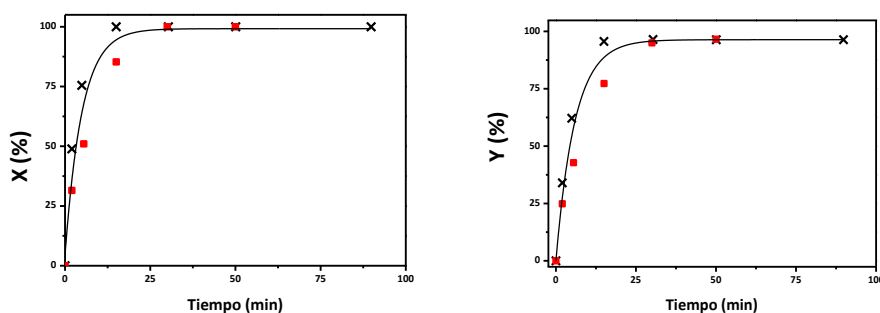


Figura 9. Prueba de reproducibilidad de los catalizadores para la hidrogenación de 3-NS (ejemplo: utilizando 1.2wt% Pt/ZnO). (a) conversión versus tiempo, (b) rendimiento versus tiempo.

Condiciones de reacción: 75°C, 10 bar, EtOH, 2000 r.p.m.,  $n_{NS} : n_{Pt} = 135 : 1$ .

Se observa que los valores se superponen en ambas gráficas haciendo reproducible la conversión (por tanto actividad) y el rendimiento (por tanto selectividad) frente al tiempo. Como consecuencia de estos análisis se concluyó concluir que los tres catalizadores son reproducibles y trabajan bajo control cinético.

#### 4.4. Perfil de la reacción: Aspectos mecanísticos

La figura 10 muestra el perfil de concentraciones típico obtenido para la hidrogenación selectiva de 3-NS sobre el catalizador Pt/ZnO (PVP). Perfiles de concentración similares se observaron para los otros dos catalizadores estudiados.

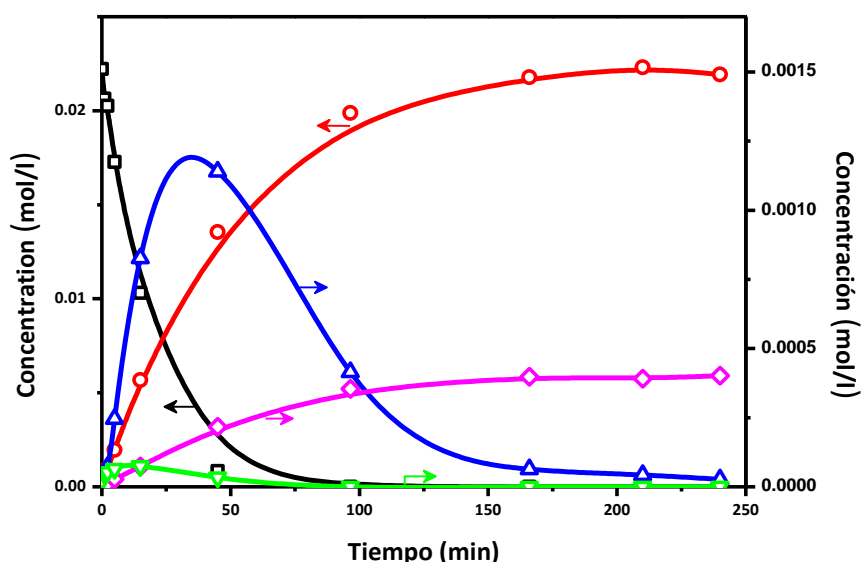


Figura 10. Evolución de la concentración ( $\square$  3-nitroestireno (3-NS),  $\circ$  3-vinilanilina (3-VA),  $\diamond$  3-etilanilina (3-EA),  $\nabla$  3-Etilnitrobenceno (3-ENB),  $\triangle$  Productos de condensación) con el tiempo para la hidrogenación de 3-NS con los catalizadores ensayados (ejemplo: usando 0.4wt%Pt/ZnO).

Condiciones de reacción: 75°C, 10 bar, EtOH, 2000 r.p.m.,  $n_{NS} : n_{Pt} = 135 : 1$

El mecanismo de reacción de hidrogenación de nitroarenos es complicado pero a partir de esta gráfica se puede observar algunos aspectos importantes. Se aprecia una producción preferencial al producto deseado, 3-VA. La formación de subproductos se mantiene baja (téngase en cuenta la diferente escala) y la sobrehidrogenación se bloquea una vez se ha alcanzado conversión completa del reactivo, evitando así la caída de los valores de selectividad en los últimos pasos de la reacción, como ocurre en otras hidrogenaciones como, por ejemplo, con dinitrobenceno sobre  $Ni/Al_2O_3$ <sup>30</sup>.

Con respecto al camino de reacción, existen dos aspectos importantes. Por un lado, la formación de pequeñas cantidades de productos de condensación durante la reacción demostró que la ruta de condensación está presente en la reacción. Por otro lado, el descuadre del balance de masa de hasta un 20 % hacia la mitad de la reacción (véase anexo V para más información) se atribuyó a la acumulación de hidroxilaminas (HA), las cuales no pueden ser cuantificadas por su degradación a las temperaturas implicadas en el análisis por el GC. No obstante, el balance de masa al inicio y al final de la reacción cuadra perfectamente por lo que se entiende que estos compuestos acaban por transformarse en el producto final.

## 4.5. Optimización del catalizador

Como el principal reto en este proyecto es alcanzar una alta selectividad a 3-VA manteniendo alta actividad, la figura 11 muestra los resultados en términos de actividad y selectividad para los 3 catalizadores diseñados bajo las mismas condiciones de reacción.

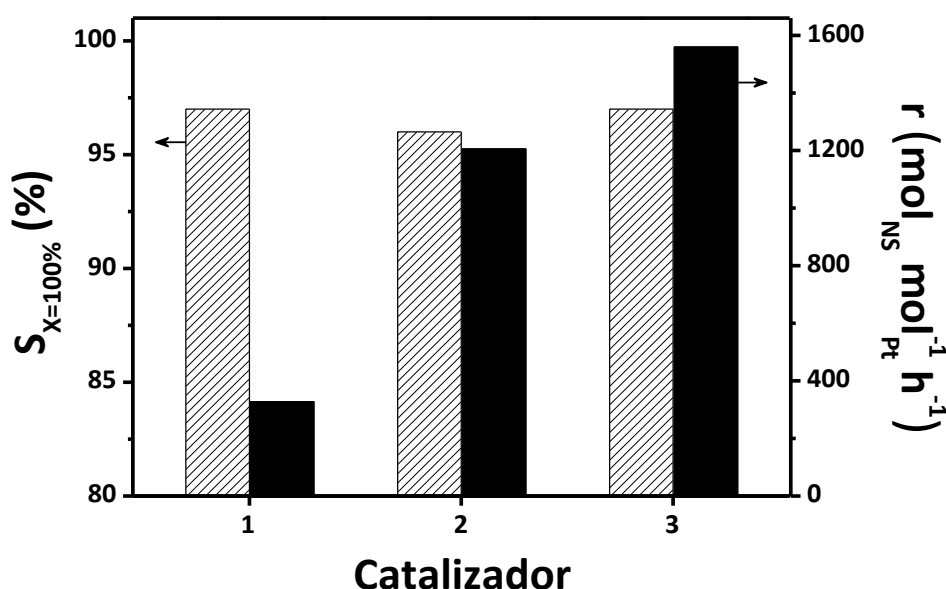


Figura 11. Respuesta catalítica en la hidrogenación de 3-NS para los tres catalizadores ensayados. Selectividad a 3-VA a 100% de conversión (barras rayadas) y velocidad inicial de reacción (calculada con una conversión hasta el 20%, barras sólidas) para los tres catalizadores (1: 0.4wt% Pt/ZnO(PVP), 2: 1.6wt% Pt-Zn/HPS, 3: 1.2wt% Pt/ZnO). Condiciones de reacción: 75°C, 10 bar, EtOH, 2000 r.p.m.,  $n_{NS} : n_{Pt} = 135 : 1$

Antes de nada, es importante comparar los resultados obtenidos con los mejores valores de la literatura para la misma reacción. Por un lado, el catalizador de Au/TiO<sub>2</sub> proporciona la mayor selectividad (96-99%) pero a muy bajas actividades (velocidad de reacción inicial de 82-173 mol mol<sub>Pt</sub><sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>) trabajando en condiciones severas (120°C, 8 bar). Por otro lado, el catalizador Pt/TiO<sub>2</sub> mostró la mejor actividad (60 mol mol<sub>Pt</sub><sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>) trabajando a 40°C y 2 bar pero selectividad más baja (93%).

En cuanto a la selectividad, se puede observar que los valores experimentales alcanzados por los tres catalizadores diseñados (96-97%) están dentro del rango de valores de selectividad proporcionados por el catalizador más selectivo Au/TiO<sub>2</sub>. Este aumento en selectividad con respecto a los catalizadores de Pt puede ser atribuido a la introducción de Zn como segundo metal y la correspondiente formación de aleación Pt-Zn.

En cuanto a la actividad y con el objetivo de poder comparar los resultados, los valores de referencia de velocidades iniciales de reacción para Pt/TiO<sub>2</sub> y Au/TiO<sub>2</sub> se recalcularon a las condiciones térmicas de nuestro experimento (75°C) (Véase cálculos en anexo VI-1). La

velocidad inicial de reacción será de  $232 \text{ mol mol}_{\text{Pt}}^{-1} \text{ h}^{-1}$  a  $75^\circ\text{C}$  y 2 bar para  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$  y de  $43 \text{ mol mol}_{\text{Au}}^{-1} \text{ h}^{-1}$  a  $75^\circ\text{C}$  y 8 bar para  $\text{Au}/\text{TiO}_2$ . Estos valores están todos por debajo de los alcanzados por los sistemas estudiados en el presente trabajo. Sin embargo la velocidad inicial de reacción está a su vez influenciada por el tamaño de partícula de la fase activa. Cuanto más pequeño sea el tamaño de partícula mayor área superficial posee y por tanto mayor número de átomos expuestos al medio capaces de reaccionar, incrementando así la velocidad de reacción. De esta forma es lógico que el tercer catalizador, preparado mediante intercambio iónico, con el menor diámetro de partícula (2.3 nm) y distribución de tamaño más estrecha proporcione la velocidad de reacción más alta ( $1560 \text{ mol mol}_{\text{Pt}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ), siguiendo la misma tendencia para el primer y segundo catalizador con una velocidad inicial de reacción de  $328 \text{ mol mol}_{\text{Pt}}^{-1} \text{ h}^{-1}$  y  $1206 \text{ mol mol}_{\text{Pt}}^{-1} \text{ h}^{-1}$  y un tamaño de partícula de 6.8 nm y 4.6 nm respectivamente (véase tabla apéndice 10 en anexo VI-2). Teniendo en cuenta este punto de vista, el tercer catalizador proporcionó los mejores resultados.

Para poder eliminar la dependencia de la actividad con el tamaño de partícula, ésta puede ser calculada como actividad por átomo superficial (TOF, turnover frequency) (véase cálculos en anexo VI-2). En este caso, TOF muestra unos valores de  $2186 \text{ h}^{-1}$ ,  $5609 \text{ h}^{-1}$  y  $3804 \text{ h}^{-1}$  para los tres catalizadores testados respectivamente a  $75^\circ\text{C}$ , 10 bar y unos valores de referencia de  $215 \text{ h}^{-1}$  a  $75^\circ\text{C}$ , 8 bar para  $\text{Au}/\text{TiO}_2$  y  $1450 \text{ h}^{-1}$  a  $75^\circ\text{C}$ , 2 bar utilizando  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$ . Con este punto de vista, nuestros catalizadores tienen TOF mayores pero trabajan a presiones mayores, por lo que los valores de la literatura aumentarían si trabajasen en las mismas condiciones de presión. No obstante, se puede apreciar que todas las actividades se mantienen en el mismo orden de magnitud para los catalizadores de Pt pero los nuevos diseños proporcionan mayores selectividades que el catalizador de Pt propuesto en la literatura y similares a las dadas por el catalizador de Au, el cual es notablemente menos activo.

A la hora de escoger el mejor catalizador se debe tener en cuenta: primero, la actividad por átomo superficial permanece en el mismo orden para los tres catalizadores, segundo, la combinación de Pt con ZnO genera sistemas menos complejos que en el caso de  $\text{Pt-Zn}/\text{HPS}$ , tercero, el último catalizador es el más conveniente industrialmente pues posee el sistema de preparación más sencillo y proporciona la velocidad inicial de reacción más alta. Por lo tanto, el tercer catalizador  $\text{Pt}/\text{ZnO}$  puede ser elegido por su buena respuesta catalítica y simplicidad como el mejor catalizador y por tanto, se centrarán en él estudios más detallados.

#### 4.5.1. Test de estabilidad

La estabilidad de un catalizador es un parámetro clave, pues asegura que pueda reusarse sin pérdida de su actividad, y ésta fue analizada para el caso de  $\text{Pt}/\text{ZnO}$ . El catalizador tras su uso fue recuperado de la mezcla de reacción, lavado dos veces en EtOH y secado al vacío a 298K. Únicamente se pudieron realizar dos ensayos con el mismo

catalizador pues al ser polvo sólo el 50% del mismo pudo ser recuperado, reduciendo proporcionalmente el volumen, la cantidad de reactivo y de estándar interno en el segundo experimento. La figura 12 muestra los resultados de este test de estabilidad.

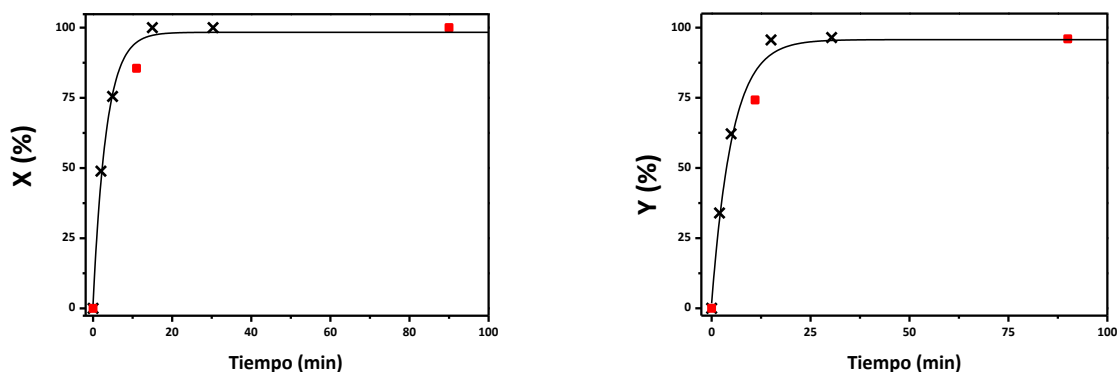


Figura 12. Test de estabilidad del catalizador 1.2wt% Pt/ZnO (a) Conversión versus tiempo (1<sup>er</sup> ensayo, X; 2<sup>do</sup> ensayo, ■); (b) Rendimiento a 3-VA (%) versus tiempo (1<sup>er</sup> ensayo, X; 2<sup>do</sup> ensayo, ■). Condiciones de reacción: 75°C, 10 bar, EtOH, 2000 r.p.m.,  $n_{NS} : n_{Pt} = 135 : 1$

El número de muestras tomadas en el segundo ensayo fue menor debido al pequeño volumen de reacción. A pesar de la escasez de puntos, se puede observar que ambas curvas se solapan, asegurando estabilidad tanto en la selectividad como en la actividad en al menos dos ensayos sucesivos.

#### 4.5.2. Temperatura de Reducción del Catalizador

La figura 13 muestra las tendencias de la selectividad y actividad cuando el catalizador es reducido a diferentes temperaturas:



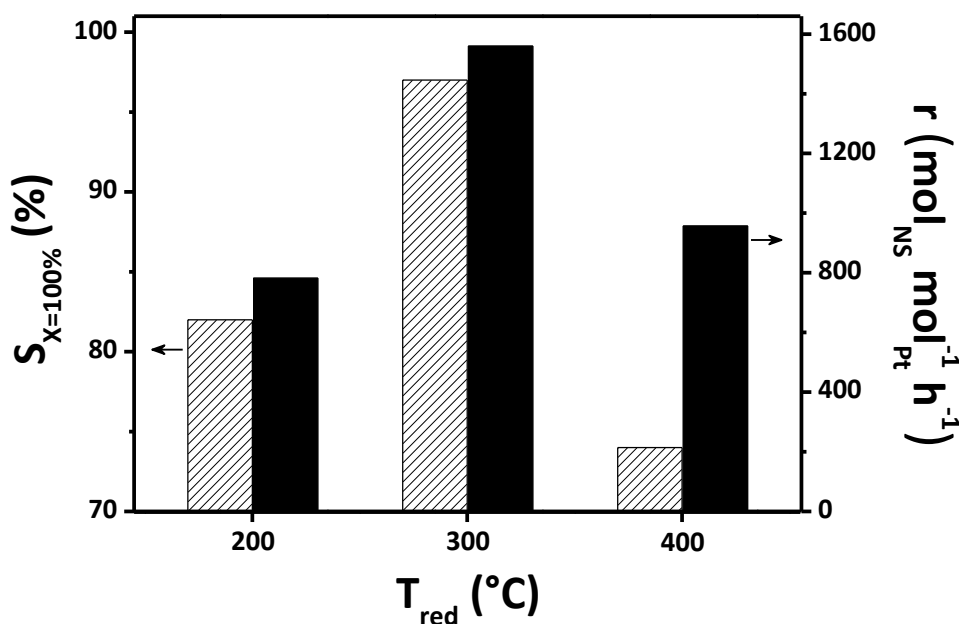
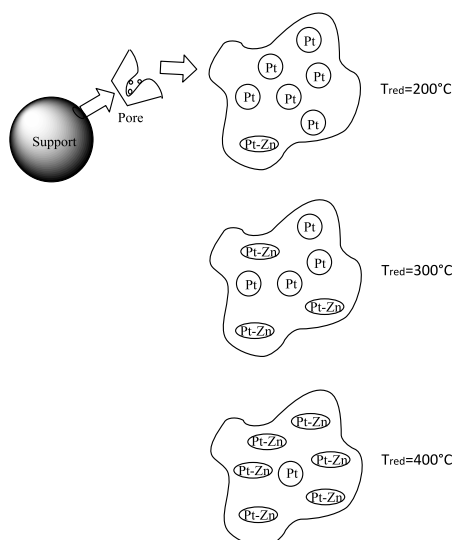


Figura 13. Efecto de la temperatura de reducción del catalizador Pt/ZnO sobre la respuesta catalítica del mismo en la reacción de hidrogenación selectiva de 3-NS. Tratamiento de reducción:  $T$  [200-400°C],  $H_2$ , 2h. Condiciones de reacción: 75°C, 10 bar, EtOH, 2000 r.p.m.,  $n_{NS} : n_{Pt} = 135 : 1$

La selectividad alcanza un máximo a 300°C. Este resultado puede ser explicado en base a la formación de la aleación Pt-Zn.

La presencia de esta aleación induce modificaciones electrónicas en las NPs de Pt no aleadas, variando la estructura y propiedades de éstas y, por tanto, proporcionando diferentes respuestas catalíticas. Además, cuánto más cantidad esté aleada, más fuertes serán estas interacciones.

Existen dos efectos contrarios, por un lado, como fue demostrado por Batyrev<sup>31</sup>, al aumentar la temperatura de reducción en el intervalo estudiado (200-400°C), la cantidad de aleación formada también crece, y con ello la modificación de la fase de Pt por esta aleación. Por otro lado, la cantidad de fase Pt no aleado disponible para reaccionar va siendo cada vez menor. La figura 14 esquematiza la evolución de la superficie con la temperatura de reducción del catalizador.



*Figura 14: Evolución de la superficie del catalizador con la temperatura de reducción del catalizador*

En particular, las NPs de Pt modificadas estructuralmente por la presencia contigua de Pt-Zn promueven la formación de 3-VA (selectividad) y tienen mayor habilidad para adsorber  $H_2$  (actividad). Esta actividad y selectividad es mayor que la que corresponde a la aleación de Pt-Zn y a la fase Pt sin modificar.

Experimentalmente se observa que entre 200 y 300°C el efecto principal es la modificación de Pt por Pt-Zn, mejorando actividad y selectividad, mientras que entre 300 y 400°C el efecto dominante es la escasez de la fase activa de Pt al estar en su gran parte aleado con Zn.

Por tanto, con el fin de garantizar la formación de una cantidad adecuada de aleación, el catalizador ha de tratarse a 300°C con  $H_2$ , pues la respuesta tanto en selectividad como en la velocidad inicial de reacción alcanza su óptimo, de entre las temperaturas ensayadas.

## 4.6. Optimización de las condiciones de reacción

### 4.6.1. Efecto del disolvente

La elección del disolvente tiene un impacto crucial en la producción de sustancias químicas específicas (fine chemicals) sobre catalizadores heterogéneos, habiendo muchas propiedades del disolvente que pueden influenciar la respuesta catalítica (véase anexo I-6). En este trabajo, los disolventes se han clasificado atendiendo a su constante dieléctrica, que es la medida de polaridad más común y hace referencia a la capacidad del disolvente de estabilizar las cargas (véase anexo VII).

La figura 15 muestra los valores de selectividad y actividad para experimentos realizados en distintos disolventes bajo las mismas condiciones de reacción.

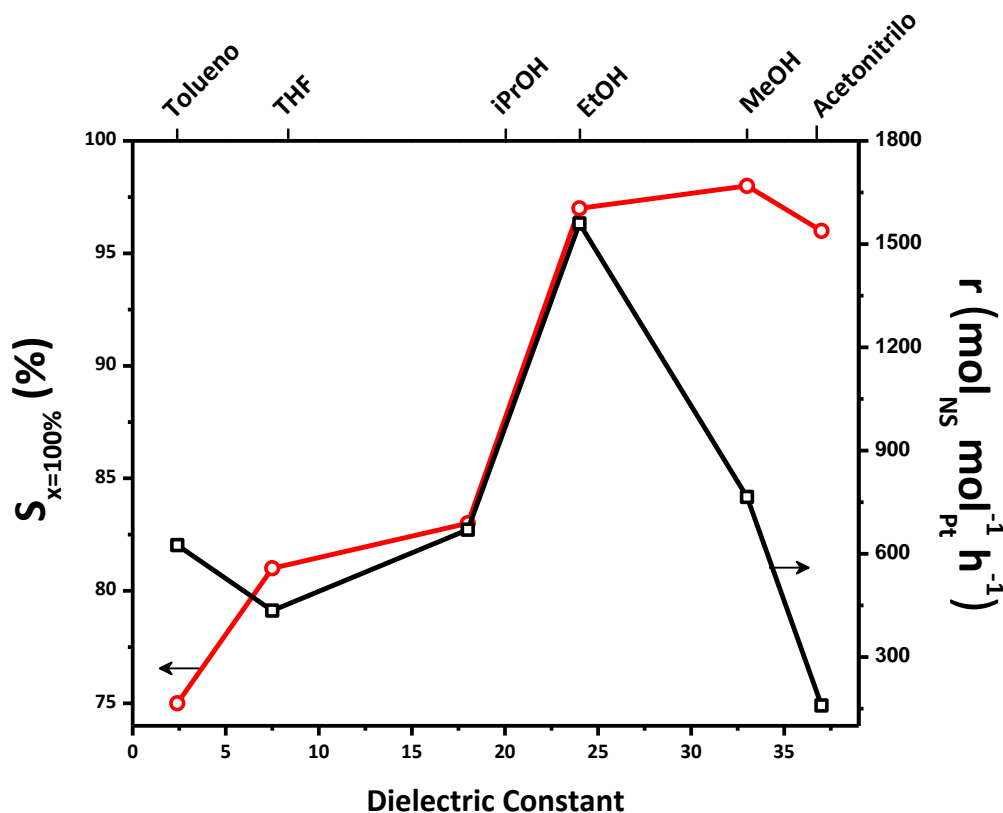


Figura 15. Efecto del disolvente sobre el comportamiento del catalizador Pt/ZnO en la reacción de hidrogenación selectiva de 3-NS. Selectividad a 3-VA a 100% conversión (O) y velocidad inicial de reacción (Calculada con una conversión hasta el 20%, □) versus constante dieléctrica, utilizando 1.2wt% Pt/ZnO en diferentes disolventes (Tolueno, Tetrahidrofurano (THF), Isopropanol (iPrOH), EtOH, Metanol (MeOH), Acetonitrilo). Condiciones de reacción: 75°C, 10 bar, 2000 r.p.m.,  $n_{\text{NS}} : n_{\text{Pt}} = 135 : 1$

Se aprecia que la selectividad a 3-VA aumenta con el aumento de la constante dieléctrica hasta alcanzar un máximo donde permanece aproximadamente constante para valores correspondientes al EtOH. Sin embargo la actividad no tiene una tendencia

monotónica, aunque para valores superiores a la constante dieléctrica del EtOH se produce una clara caída. Mukherjee<sup>32</sup> estudió el efecto del disolvente en la hidrogenación del citral sin encontrar una tendencia clara de la actividad con la constante dieléctrica y es que existen muchos parámetros que pueden jugar un papel importante. Por ejemplo, la solubilidad del hidrógeno en el disolvente: cuanto mayor sea su concentración en la superficie del catalizador, más rápida será la reacción. La adsorción competitiva entre el disolvente y los reactivos en la superficie del catalizador. Sabido es que moléculas que contienen grupos –N y –O son usadas como modificadores, pues tienden adsorberse en la superficie del catalizador modificando la selectividad y reduciendo la velocidad de reacción.

Por tanto y como conclusión, el etanol parece ser el disolvente óptimo para la hidrogenación selectiva de 3-NS a 3-VA.

#### 4.6.2. Efecto de la temperatura

La figura 16 muestra la evolución de la selectividad con la temperatura, para experimentos realizados en las mismas condiciones.

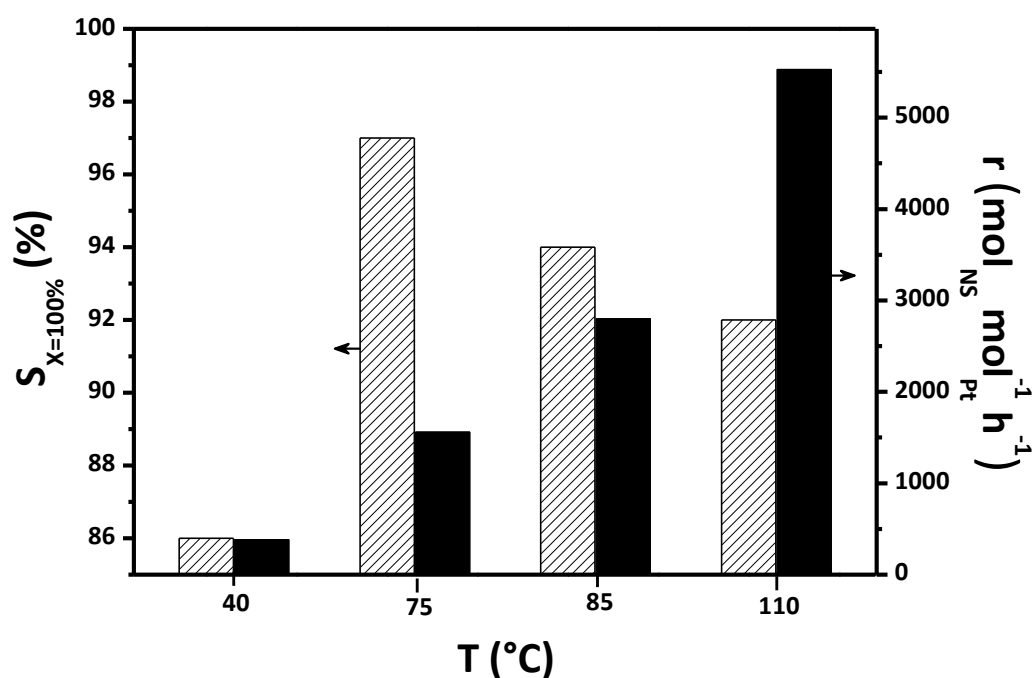


Figura 16. Efecto de la temperatura sobre el comportamiento de Pt/ZnO en la la hidrogenación selectiva de 3-NS. Selectividad a 3-VA a 100% de conversión versus temperatura, utilizando 1.2wt% Pt/ZnO. Condiciones de reacción: 10 bar, EtOH, 2000 r.p.m.,  $n_{NS} : n_{Pt} = 135 : 1$

Por un lado la actividad, medida como velocidad inicial de reacción, aumenta al aumentar la temperatura, lo que indica que la energía de activación es positiva (ecuación de Arrhenius). Por otro lado, la selectividad a 3-VA alcanza su máximo a los 75°C. El incremento de la selectividad está adscrito a la supresión de la reducción del doble enlace del radical en

la molécula de 3-NS y es que de hecho la fuerza de adsorción del doble enlace decrece con el aumento de la temperatura<sup>33</sup>, evitando así la formación de subproductos como EA o ENB. Al mismo tiempo, a altas temperaturas, se observa en el GC compuestos desconocidos con tiempos de retención cercanos a los del reactivo (3-NS) y productos. Wang<sup>34</sup> reportó que las HA son compuestos inestables a temperatura ambiente, Cisneros<sup>35</sup> publicó que la descomposición de HA requiere la presencia de un catalizador metálico y Corma<sup>36</sup> observó que la acumulación de HA durante la hidrogenación de 3-NS puede conllevar su descomposición. Por estas razones, se asume que temperaturas superiores a los 75°C llevan a la descomposición de HA, resultando en la formación de subproductos y en la disminución de la selectividad al producto deseado.

#### 4.6.3. Efecto de la Presión

La figura 17 muestra la evolución de la selectividad con la presión, para experimentos realizados en las mismas condiciones.

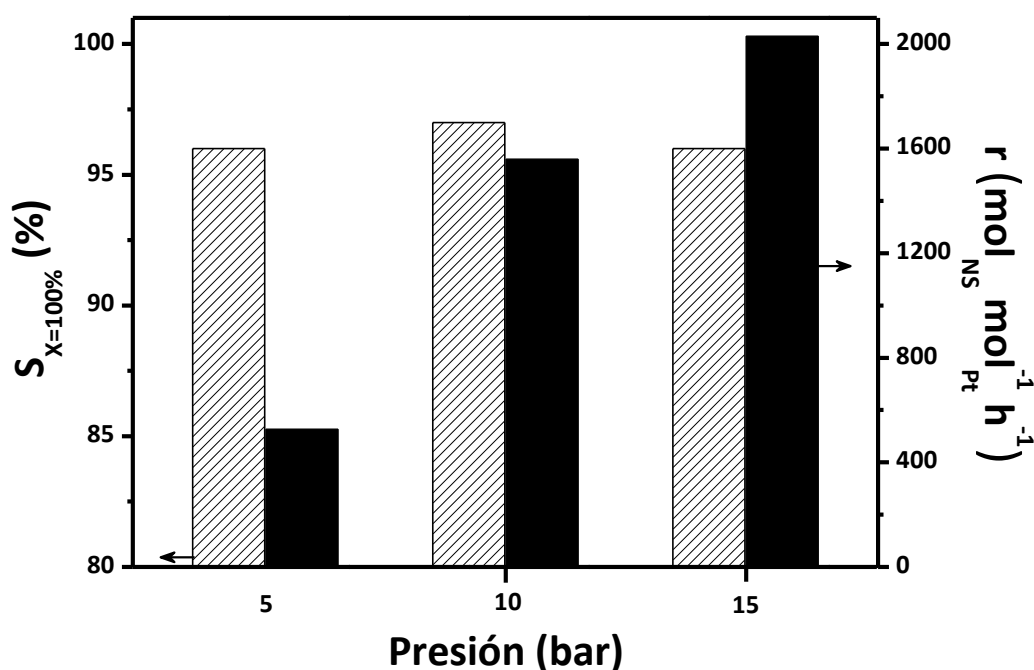


Figura 17. Efecto de la presión sobre el comportamiento de Pt/ZnO en la la hidrogenación selectiva de 3-NS. Selectividad a 3-VA a 100% de conversión versus presión, utilizando 1.2wt% Pt/ZnO. Condiciones de reacción: 75°C, EtOH, 2000 r.p.m.,  $n_{\text{NS}} : n_{\text{Pt}} = 135 : 1$

Experimentalmente se observa un incremento de la velocidad inicial de reacción con el aumento de la presión lo que sugiere un orden de reacción respecto del hidrogeno positivo (véase cálculos en anexo X). En cuanto a la selectividad, el valor óptimo se obtiene trabajando a 10 bares, pero con exiguas diferencias con las otras presiones ensayadas.



## Capítulo 5: Estudio Cinético de la Reacción

Varios parámetros cinéticos han sido estudiados:

La energía aparente de activación ha sido calculada y su valor es de 36 KJ/mol (Véase cálculos en anexo VIII). Para poder comparar este valor, es preciso tener en cuenta que la energía de activación en procesos de adsorción en la superficie del catalizador se encuentra normalmente entre 10-30 KJ mol<sup>-1</sup>. Por encima de estos valores, puede haber reacción en los sistemas catalíticos. De acuerdo con la literatura, las energías de activación para reacciones de hidrogenación de nitroarenos disustituidas como p-cloronitrobenceno o 2,4-dimetilnitrobenceno tienen un valor de 24 y 40 KJ mol<sup>-1</sup> respectivamente, utilizando catalizadores de Pt<sup>37</sup>. Además se ha observado que la energía de activación para el nitrobenceno es de 67.2 KJ mol<sup>-1</sup> cuando se utiliza Au/ZrO<sub>2</sub> como catalizador. El valor alcanzado en nuestra reacción se encuentra dentro del rango de los encontrados en la literatura y por tanto se considera consistente.

También se calcularon los órdenes de reacción respecto de ambos reactivos (3-NS e H<sub>2</sub>) siendo de primer orden en ambos casos (véase cálculos en los anexos IX y X). Por consiguiente, la ecuación de velocidad global se puede expresar como:

$$-r_0 = k_0 \times e^{-E_a/RT} \times C_{NS} \times P_{H_2}$$

con  $C_{NS} \quad [mol \cdot l^{-1}]$

$P_{H_2} \quad [bar]$

siendo  $k_0 = 114.7 bar^{-1} \cdot s^{-1}$

$E_a = 36.5 KJ \cdot mol^{-1}$





## Capítulo 6: Conclusiones y Perspectivas

---

Se ha estudiado la hidrogenación selectiva de 3-NS a 3-VA sobre catalizadores de Pt. Con el objetivo de obtener un buen comportamiento catalítico, se sintetizaron NPs de Pt para usarse como fase activa del catalizador y se introdujo Zn como segundo metal para modificar las propiedades de éste.

Se diseñaron tres catalizadores. 1) Pt/ZnO (PVP): NPs monodispersas de Pt estabilizadas con PVP sintetizadas ex-situ en una disolución coloidal, depositadas en un soporte de óxido metálico, ZnO y, finalmente calcinadas y reducidas para formar el catalizador. 2) Pt-Zn/HPS: se preparó por impregnación a humedad incipiente de los correspondientes precursores de Pt y Zn en el soporte polimérico (HPS) y la formación de la fase activa se llevó a cabo por reducción con H<sub>2</sub>. 3) Pt/ZnO: el precursor de Pt se depositó en el soporte por intercambio iónico y la formación de NPs y el proceso de activación se realizaron conjuntamente a través de su reducción en H<sub>2</sub>.

Los catalizadores fueron caracterizados mediante TEM, dando un diámetro medio de partícula de 6.8, 4.6 y 2.3 nm para Pt/ZnO (PVP), Pt-Zn/HPS y Pt/ZnO respectivamente, lo que sugiere que el método de intercambio iónico es el más adecuado para alcanzar pequeñas NPs de Pt. Para el tercer catalizador, se llevaron a cabo más caracterizaciones; el perfil del TPR mostró que se redujo todo el precursor de Pt y la quimisorción de CO confirmó el tamaño de partícula medido por TEM.

Antes de realizar ningún estudio se analizaron las limitaciones a la transferencia de masa del sistema y la reproducibilidad del comportamiento catalítico, concluyendo que en todos los casos se estaba extenso de limitación por la transferencia de masa y que los resultados eran reproducibles. Después de probar los diferentes catalizadores en un reactor semi-discontinuo, el Pt/ZnO mostró el mejor comportamiento catalítico tanto en selectividad como en actividad. Un test de estabilidad para el Pt/ZnO confirmó que este catalizador era estable en al menos dos ensayos sucesivos. La optimización del método de preparación concluyó que la temperatura óptima de reducción del catalizador era de 300°C. Además, el análisis de las condiciones de reacción sobre este catalizador mostró la mejor respuesta utilizando: EtOH como disolvente, 2000 r.p.m., 75°C, 10 bar. Bajo estas condiciones el catalizador Pt/ZnO proporcionó una selectividad a 3-VA del 97% y una velocidad inicial de reacción de 1560 mol mol<sub>Pt</sub><sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>. Estos valores mejoran claramente los mejores resultados de la literatura, donde el catalizador Au/TiO<sub>2</sub> muestra la mejor selectividad (96-99%) y el Pt/TiO<sub>2</sub> revela la mejor actividad (232 mol mol<sub>Pt</sub><sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>).

Finalmente, se llevaron a cabo los primeros análisis sobre la cinética de reacción mediante el cálculo de la energía aparente de activación (~36 KJ mol<sup>-1</sup>) y de los órdenes de reacción respecto del 3-NS e H<sub>2</sub>, siendo una reacción de primer orden en ambos casos.

Con los conocimientos adquiridos, es posible continuar esta investigación en diversos caminos:

1. Caracterizaciones adicionales del catalizador mediante energía dispersa de rayos X (EDX), difracción de rayos X (XRD) o espectroscopia fotoeléctrica de rayos X (XPS).
2. Estudio de una cinética mecanística de reacción, utilizando por ejemplo el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood.
3. Hidrogenación de otros nitroarenos con diferentes funcionalidades sobre Pt/ZnO
4. Desarrollo de un catalizador estructurado en base al sistema Pt/ZnO
5. Estudio del catalizador Pt-Zn/HPS para la hidrogenación de 3-NS por proporcionar también resultados prometedores.

## Nomenclatura

### Abreviaciones

AAS	Espectroscopia de absorción atómica
CNTs	Nanotubos de carbono
EA	Etilanilina
EDX	Espectroscopia de energía de dispersión de rayos X
ENB	Etilnitrobenceno
EtOH	Etanol
GC	Cromatograma de gases
HA	Hidroxilaminas
HPS	Poliestireno hiper-reticulado
iPrOH	Isopropanol
MeOH	Metanol
NPs	Nanopartículas
NS	Nitroestireno
PVP	poli(N-vinil-2-pirrolidona)
PZC	Punto de carga cero
ScCO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono supercrítico
SMF	Fibras metálicas sinterizadas
SMSI	Strong metal support interactions
TCD	Detector de conductividad térmica
TEM	Microscopia de transmisión electrónica
THF	Tetrahidrofurano
TOF	Turn over frequency
TPR	Reducción a temperatura programada
VA	Vinilanilina
XRD	Difracción de rayos X

**Símbolos**

$A_i$	Area del pico del compuesto i en el GC	$[m^2]$
$A_p$	Área de la partícula	$[m^2]$
$C_i$	Concentración del componente i	$[mol/l]$
$C_{i,0}$	Concentración inicial del componente i	$[mol/l]$
$C_{surf,i}$	Concentración del compuesto i en la superficie de catalizador	$[mol/l]$
$d$	Diámetro medio de partícula	$[nm]$
$D$	Coeficiente de difusión	$[m^2/s]$
$D_{eff}$	Coeficiente de difusión efectivo	$[m^2/s]$
$D_K$	Coeficiente de difusión knudsen	$[m^2/s]$
$D_m$	Coeficiente de difusión molecular	$[m^2/s]$
$E_a$	Energía de activación aparente	$[KJ/mol]$
$I$	Intensidad de la luz incidente	$[cd]$
$I_0$	Intensidad de la luz transmitida	$[cd]$
$k$	Constante de velocidad de reacción	$[l^{n-1}/mol^{n-1} s]$
$k_0$	Factor pre-exponencial (Ecuación de Arrhenius)	$[l^{n-1}/mol^{n-1} s]$
$K_n$	Constante intrínseca de velocidad de reacción	$[l^{n-1}/mol^{n-1} s]$
$n$	Orden de reacción	$[-]$
$P$	Presión	$[bar]$
$r$	Velocidad de reacción	$[mol/mol_{Pt} h]$
$r_0$	Velocidad inicial de reacción	$[mol/mol_{Pt} h]$
$r_v(obs)$	Velocidad de reacción observada	$[mol/l s]$
$S_i$	Selectividad al compuesto i	$[%]$
$T$	Temperatura	$[^{\circ}C]$
Trans	Transmisividad de luz (Ley de Beer-Lambert)	$[%]$
$T_{red}$	Temperatura de reducción del catalizador	$[^{\circ}C]$
$V$	Volumen	$[m^3]$

$V_p$	Volumen de la partícula	[m <sup>3</sup> ]
X	Conversión de 3-NS	[%]
$Y_i$	Rendimiento al compuesto i	[%]
$\varepsilon_p$	Fracción de poro	[-]
$\eta$	Factor de efectividad	[-]
$\Phi$	Módulo de Thiele	[-]
$\lambda$	Longitud de onda	[nm]
$\tau_p$	Factor de tortuosidad	[-]
$\Psi$	Módulo de Weisz	[-]



## Referencias

- (1) Corma, A.; Gonzalez-Arellano, C.; Iglesias, M.; Sanchez, F. *Appl. Catal. A-Gen.***2009**, 356, 99.
- (2) Kim, J. H.; Park, J. H.; Chung, Y. K.; Park, K. H. *Adv. Synth. Catal.***2012**, 354, 2412.
- (3) Blaser, H. U.; Steiner, H.; Studer, M. *ChemCatChem***2009**, 1, 210.
- (4) Serna, P.; Boronat, M.; Corma, A. *Top. Catal.***2011**, 54, 439.
- (5) Haber, F. *Elektrochem***1898**, 22, 506.
- (6) Corma, A.; Concepcion, P.; Serna, P. *Angew. Chem.-Int. Edit.***2007**, 46, 7266.
- (7) U. Siegris, P. B., H.-U. Blaser *Chem. Ind.***1998**, 75, 207.
- (8) Visentin, F.; Puxty, G.; Kut, O. M.; Hungerbuhler, K. *Ind. Eng. Chem. Res.***2006**, 45, 4544.
- (9) E. A. Gelder, S. D. J., C.M. Lok *Chem. Commun.***2005**, 522.
- (10) Studer, M.; Neto, S.; Blaser, H. U. *Top. Catal.***2000**, 13, 205.
- (11) Baumeister, P.; Blaser, H. U.; Studer, M. *Catal. Lett.***1997**, 49, 219.
- (12) Ferguson, J.; Zeng, F.; Alwis, N.; Alper, H. *Organic letters*, 15, 4.
- (13) Xu, Z. X.; Wang, S. M.; Wang, L. H.; Fang, Z. J.; Wang, X. B. *Macromol. Symp.***2008**, 261, 144.
- (14) Takeichi, T.; Thongpradith, S.; Hirai, S.; Takiguchi, T.; Kawauchi, T. *High Perform. Polym.***2012**, 24, 765.
- (15) Serna, P.; Concepcion, P.; Corma, A. *Journal of Catalysis***2009**, 265, 19.
- (16) Mallat, T.; Baiker, A. *Appl. Catal. A-Gen.***2000**, 200, 3.
- (17) Borszeky, K.; Mallat, T.; Aeschiman, R.; Schweizer, W. B.; Baiker, A. *Journal of Catalysis***1996**, 161, 451.
- (18) Toshima, N.; Yonezawa, T. *New J. Chem.***1998**, 22, 1179.
- (19) Cárdenas-Lizana, F.; Hao, Y.; Crespo-Quesada, M.; Yuranov, I.; Wang, X.; Keane, M. A.; Kiwi-Minsker, L. *ACS Catal.***2013**, 3, 10.
- (20) Crespo-Quesada, M.; Grasemann, M.; Semagina, N.; Renken, A.; Kiwi-Minsker, L. *Catal. Today***2009**, 147, 247.
- (21) Silvestre-Albero, J.; Rodriguez-Reinoso, F.; Sepulveda-Escribano, A. *Journal of Catalysis***2002**, 210, 127.
- (22) Quesada, M. C., Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2011.
- (23) Bond, G. C. *Chem. Soc. Rev.***1991**, 20, 441.
- (24) Wang, D.; Ammari, F.; Touroude, R.; Su, D. S.; Schlogl, R. *Catal. Today***2009**, 147, 224.
- (25) Yarulin, A.; Yuranov, I.; Cárdenas-Lizana, F.; Abdulkina, P.; Kiwi-Minsker, L. *The Journal of Physical Chemistry***2013**, 117.
- (26) Harada, M.; Kamigaito, Y. *Langmuir***2012**, 28, 2415.
- (27) Liu, M. H.; Zhang, J.; Liu, J. Q.; Yu, W. W. *Journal of Catalysis***2011**, 278, 1.
- (28) Cardenas-Lizana, F.; Berguerand, C.; Yuranov, I.; Kiwi-Minsker, L. *Journal of Catalysis* **2013**, 301, 103.
- (29) Davankov, V. A.; Tsyurupa, M. P. *React. Polym.***1990**, 13, 27.

- (30) Moya, S. Msc Thesis, EPFL, École Polytechnique Fédéral de Lausanne., 2013.
- (31) Batyrev, E. B.; van den Heuvel, J. C.; Beckers, J.; Jansen, W. P. A.; Castricum, H. L. *Journal of Catalysis***2005**, 229, 136.
- (32) Mukherjee, S.; Vannice, M. A. *Journal of Catalysis***2006**, 243, 108.
- (33) Mei, D.; Neurock, M.; Smith, C. M. *Journal of Catalysis***2009**, 268, 181.
- (34) Wang, Q. S.; Wei, C. Y.; Perez, L. M.; Rogers, W. J.; Hall, M. B.; Mannan, M. S. *J. Phys. Chem. A***2010**, 114, 9262.
- (35) Cisneros, L. O.; Rogers, W. J.; Mannan, M. S. *J. Hazard. Mater.***2002**, 95, 13.
- (36) Corma, A.; Serna, P. *Science***2006**, 313, 332.
- (37) Coq, B.; Tijani, A.; Figueras, F. *Journal of Molecular Catalysis***1991**, 68, 331.